

LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE VERS 500° C.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :
METHODES DE DETECTION EN CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE

THESES PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PAR **MONIQUE VACHEROT**
LICENCIÉE ES-SCIENCES
ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

SOUTENUES LE DECEMBRE 1962, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Président : M. J. BARRIOL
Examineurs : M. M. NICLAUSE
M. X. DUVAL

UDART ET CLÉMENT
Relieurs
11, Rue Sainte-Anne
NANCY
Tél. 52.80.09

LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE VERS 500° C.

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTÉ :
METHODES DE DETECTION EN CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE



THESES PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PAR **MONIQUE VACHEROT**
LICENCIÉE ES-SCIENCES
ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

SOUTENUES LE DECEMBRE 1962, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Président : M. J. BARRIOL
Examineurs : M. M. NICLAUSE
M. X. DUVAL

LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE VERS 500° C.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :
METHODES DE DETECTION EN CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES
PAR MONIQUE VACHEROT
LICENCIÉE ES-SCIENCES
ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C.N.R.S.



SOUTENUES LE 12 DÉCEMBRE 1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

https://archive.org/details/IA41555804_0034

Président : M. J. BARRIOT
Examinateurs : M. M. NICLAUSE
M. C. DUVAL

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

Assesseurs : MM. AUBRY, VEILLET

Doyens Honoraires

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs Honoraires

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER.

Maître de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART

Professeurs

Chimie Biologique.....	M. URION
Analyse supérieure.....	M. DELSARTRE
Géologie.....	M. ROUBAULT
Biologie animale.....	M. VEILLET
Botanique.....	M. ECHEVIN
Chimie théorique.....	M. BARRIOL
Physique.....	M. BIZETTE
Electronique.....	M. GUILLIEN
Chimie physique.....	M. GIBERT
Calcul diff. et intégral.....	M. HERVE
Mécanique rationnelle.....	M. LEGRAS
Chimie organique.....	M. DAVID
Minéralogie.....	M. BOLFA
Chimie générale.....	M. NICLAUSE
Physique appliquée.....	M. FAIVRE
Chimie minérale.....	M. AUBRY
Chimie.....	M. DUVAL
Radiogéologie.....	M. COPPENS
Physique.....	M. FRUHLING
M. M. P.....	M. LIONS
Physique expérimentale.....	M. SUHNER
Géologie.....	M. HILLY
Génie chimique.....	M. LE GOFF
Chimie Biologique.....	M. CHAPON
Chimie industrielle.....	M. HEROLD
Exploit. minière.....	M. SCHWARTZ
Physiologie.....	M. GAYET

Phytopathologie.....	M. MANGENOT
Chimie.....	M. MALAPRADE
Physique.....	M. HADNI
Zoologie.....	M. DELAMARE- DEBOUTEVILLE
Mécanique physique.....	M. BONVALET
Physique.....	Mme ROIZEN
Minéralogie.....	M. KERN
Chimie.....	M. BASTICK
Pédologie.....	M. DUCHAUFOUR
Chimie ind. organique.....	M. NEEL

Maîtres de Conférences

Botanique.....	M. WERNER
Agronomie.....	M. GARNIER
Physico-chimie.....	M. REGNIER
Minéralogie appliquée.....	M. WEPPE
Géologie.....	M. BERNARD
Physique théor. et nucl.....	M. N.
Zoologie.....	M. CONDE
Génie chimique.....	M. GOSSE
Physique... ..	M. CHAMPIER
Chimie biologique.....	M. GAY
Géologie.....	M. ROCCI
Psychophysiologie.....	M. VUILLAUME
Mécanique physique.....	M. PLAN
Chimie M. P. C. (Epinal).....	Mme. BASTICK
Physique.....	M. GUDEFIN
Physique.....	M. HORN
Mathématiques générales.....	M. CERF
Biologie animale.....	M. FRENTZ
Math. (propédeutique).....	Mme. HERVE
Paléontologie.....	M. AUROUZE
Physique M. P. C. (Epinal).....	M. FELDEN

Chargés D'enseignement

Chimie (I. S. I. N.).....	M. MARI
Physique (I. S. I. N.).....	M. LAFON
Math. (propédeutique).....	M. EYMARD
Mécan. Phys. (I. S. I. N.).....	M. DANYSZ

Secrétaire Principal : M. CARON

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été réalisé dans le laboratoire de "Chimie Générale et Cinétique chimique" de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur NICLAUSE. Nous sommes heureux d'exprimer ici à Monsieur NICLAUSE notre respectueuse admiration et notre profonde reconnaissance pour les directives et les conseils qu'il n'a cessé de nous communiquer depuis notre entrée dans son laboratoire ; nous lui devons la totalité de notre formation en Cinétique chimique.

Que Monsieur le Professeur BARRIOL veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude pour avoir accepté la présidence de notre jury d'examen et pour nous avoir fait bénéficier de l'aide du Centre de 3ème Cycle de Chimie-Physique qu'il dirige.

Nous adressons aussi nos remerciements à Monsieur le Professeur DUVAL qui a bien voulu faire partie de notre jury d'examen et proposer le sujet de notre deuxième thèse.

Nous assurons Monsieur le Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de notre gratitude pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier au cours de ce travail.

Monsieur le Professeur LETORT, Directeur Général Scientifique du CERN, a consenti, malgré ses lourdes charges, à être notre parrain de recherche au C. N. R. S. ; nous tenons à lui manifester notre plus vive reconnaissance.

Nos remerciements vont aussi au C. N. R. S. et à la Société PRO-GIL pour l'aide matérielle que ces organismes nous ont procurée.

Nos analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées dans le laboratoire de Monsieur le Professeur LE COFF; nous lui exprimons nos vifs remerciements ainsi qu'à Monsieur PENTENERO, qui a bien voulu s'en charger.

Nous tenons à remercier très sincèrement Mademoiselle JO-SIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour ses conseils dans l'interprétation de nos spectres infra-rouge.

Nous avons sollicité l'avis de Monsieur BALESDENT, Maître-Assistant, sur les calculs thermodynamiques développés, en annexe,

dans ce travail ; nous le remercions de nous avoir fait profiter de son expérience dans cette discipline.

Nous n'oublions pas le concours que nous ont apporté l'atelier de mécanique et l'atelier de soufflage de verre dans la réalisation matérielle de ce travail. Nous remercions également le personnel administratif et technique du laboratoire en particulier Monsieur DZIERZYNSKI, Chimiste-adjoint au C. N. R. S. , dont la compétence technique nous a rendu de grands services.

Nous adressons enfin un souvenir reconnaissant à l'équipe de chercheurs avec lesquels nous avons travaillé, en particulier MM. MARI et PUYO et à tous nos camarades.

Septembre 1962

PREMIERE THESE

LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE

VERS 500 ° C

*

*

*

	Pages
INTRODUCTION	1
Première partie : ETUDE ANALYTIQUE ET CINETIQUE DE LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE PUR ...	3
A - Etude par la méthode manométrique	4
B - Etude par des méthodes analytiques	12
Résumé	24
Deuxième partie : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'IN- FLUENCE DES PRODUITS DE LA REACTION	26
A - Influence du dépôt carboné	26
B - Influence du gaz chlorhydrique (et de l'azote)...	30
C - Influence des produits "secondaires" légers et du propylène)	33
Résumé	44
Troisième partie : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MECANISME DE HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM (1959).....	45
A - Les résultats expérimentaux de H., N. et W...	46
B - Comparaison des observations de H., N. et W. avec nos propres résultats expérimentaux.....	48
C - Le mécanisme de H., N. et W.	49
Résumé	54
Quatrième partie : NOUVEL ESSAI D'INTERPRETATION DE LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE	55
CONCLUSIONS	67
Annexe I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	70
Annexe II : CALCULS THERMODYNAMIQUES	79
Références	90

SOMMAIRE

On expose les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale (analytique et cinétique) de la pyrolyse du dichlorométhane, vers 500° C, dans des réacteurs en silice.

L'influence cinétique des produits de la réaction (ainsi que de l'azote et du propylène) est examinée.

On compare ces résultats aux observations de HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM et on discute le mécanisme suggéré par ces auteurs en 1959.

Une nouvelle interprétation de la pyrolyse du dichlorométhane est enfin proposée.

INTRODUCTION

Les réactions de décomposition thermique des dérivés chlorés du méthane affirment leur importance de deux points de vue :

- a) Du point de vue scientifique, l'étude comparée de la pyrolyse de ces diverses substances et du méthane doit mettre en évidence l'influence sur la vitesse et le mécanisme de décomposition, de la substitution d'un ou de plusieurs des quatre atomes d'hydrogène de CH_4 par des atomes de chlore.
- b) Du point de vue industriel, la pyrolyse de certains dérivés chlorés d'hydrocarbures est utilisée pour obtenir des produits chimiques plus intéressants. Par ailleurs, lorsque la chloration du méthane (qui conduit normalement à la production de : CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4) est effectuée à relativement haute température, on observe la formation, soit de carbone, soit de C_2Cl_4 . On peut se demander si l'apparition de ces derniers corps n'est pas due à la décomposition, à température élevée, de dérivés chlorés du méthane au fur et à mesure de leur formation. Le problème de la pyrolyse des chlorométhanés est donc en relation avec celui de la chloration du méthane à haute température.

En 1957, on ne possédait que des renseignements fragmentaires sur la nature des produits, sur la cinétique et sur le mécanisme de décomposition thermique des dérivés chlorés du méthane, en particulier du dichlorométhane (CH_2Cl_2). Un brevet (¹₁₁) de 1949 indiquait que la pyrolyse de CH_2Cl_2 vers 1 000° C donne quantitativement $\text{C} + 2 \text{HCl}$,

tandis qu'en 1954, il était mentionné très sommairement ⁽²⁾ qu'à 500° C, CH_2Cl_2 se décomposerait très lentement en donnant naissance à HCl , C_2HCl_3 et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$

Aussi avons nous entrepris, en octobre 1957, une étude détaillée de la décomposition thermique du dichlorométhane vers 500° C.

En juin 1959, nous avons présenté ⁽³⁾ nos premiers résultats. Ayant ensuite eu connaissance d'une publication (en 1959 également) de HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM ⁽⁴⁾ sur le même sujet, nous avons résumé notre point de vue dans une Note ⁽⁵⁾ en 1961.

Le présent mémoire a pour but d'exposer, en détail, notre contribution à l'étude de la réaction de pyrolyse du dichlorométhane vers 500° C.

La première partie sera consacrée à l'étude analytique et cinétique de la pyrolyse du dichlorométhane pur.

L'influence des produits de la réaction sera étudiée dans la seconde partie.

Dans la troisième partie, nous comparerons nos observations à celles de HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM ⁽⁴⁾ et nous discuterons le mécanisme proposé par ces auteurs.

Enfin, un nouvel essai d'interprétation de la pyrolyse du dichlorométhane sera présenté dans la quatrième partie.

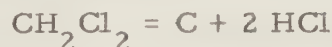
Première Partie

ETUDE ANALYTIQUE ET CINETIQUE DE LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE PUR

Nous avons étudié expérimentalement, par la méthode statique à volume constant, la réaction de pyrolyse du dichlorométhane en phase vapeur, vers 500°C , à une pression initiale généralement de l'ordre de 155 mm Hg et dans des réacteurs (le plus souvent en silice) de rapports surface/volume compris entre 0,7 et $6,5\text{ cm}^{-1}$ (cf. Annexe I_A et B).

Au cours de cette pyrolyse, la pression augmente et tend à doubler en fin de réaction. Les produits de décomposition de CH_2Cl_2 sont essentiellement constitués par du gaz chlorhydrique et un dépôt carboné solide et, en fin de réaction, la quantité de HCl formée tend à être égale au double de la quantité initiale de CH_2Cl_2 introduite dans le réacteur.

Ces faits indiquent qu'en première approximation tout au moins, l'équation stoechiométrique :



permet de représenter globalement la pyrolyse du dichlorométhane du point de vue analytique.*

* Du point de vue thermodynamique, cette réaction est possible et totale : CH_2Cl_2 est en équilibre métastable par rapport à $\text{C} + 2\text{HCl}$ à toute température (cf. Annexe II).

Comme le nombre de molécules gazeuses croît au cours de la réaction, on peut déterminer l'avancement de celle-ci en mesurant l'augmentation de pression à volume constant (méthode statique manométrique) ; c'est ce que nous avons fait pour étudier la cinétique formelle et globale de la réaction (cf. § A ci-dessous).

Mais nous avons aussi procédé à une étude analytique plus détaillée des produits de pyrolyse de CH_2Cl_2 (cf. § B ci-dessous).

Pour nous placer dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible en début de réaction, nous avons généralement* brûlé le dépôt carboné après chaque expérience de pyrolyse, puis dégazé soigneusement le réacteur par pompage à la pompe à diffusion pendant plusieurs heures (la pression dans le réacteur devient ainsi inférieure à 10^{-4} mm Hg).

Notons tout de suite que, si au cours d'une expérience, on observe sous éclairage l'intérieur du réacteur, on ne voit pas apparaître de particules de carbone en phase gazeuse. De plus, après une expérience, le dépôt carboné semble réparti uniformément sur les parois internes du réacteur, que celui-ci soit sphérique ou qu'il soit cylindrique et disposé verticalement.

A - ETUDE PAR LA METHODE MANOMETRIQUE

1 - Allure générale de la réaction et effets de parois.

D'une manière générale, la décomposition thermique de CH_2Cl_2 présente une allure auto-accélérée.

Dans un réacteur en silice vide (rapport $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$), cette pyrolyse a les caractéristiques essentielles suivantes, comme le montre la courbe de la figure 1, qui représente la variation de pression en fonction du temps :

* excepté dans quelques cas que nous préciserons (cf. 2ème partie).

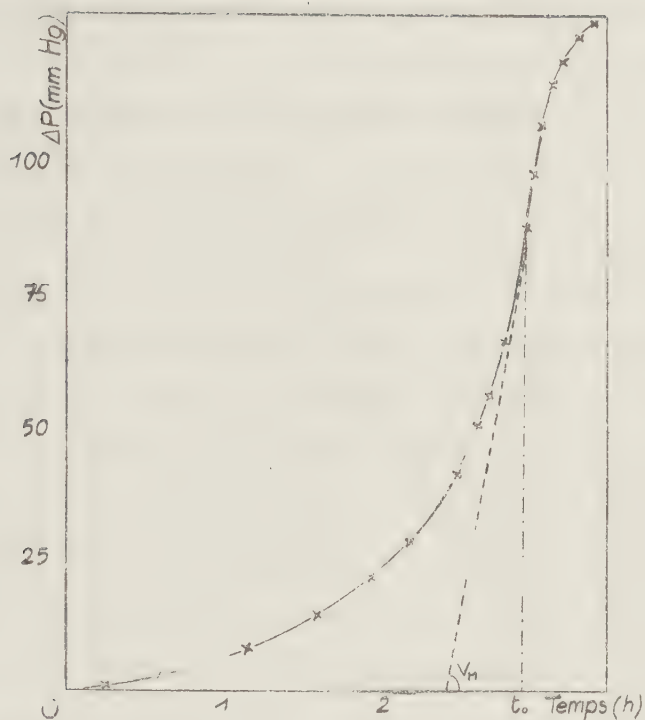


Fig. 1 - ALLURE GENERALE DE LA REACTION.

$$s/v = 0,7\text{cm}^{-1} \quad T \sim 500^\circ\text{C} \quad \text{PoCH}_2\text{Cl}_2 = 155 \text{ mm Hg}$$

- . au début de la réaction, la vitesse est très faible ; puis elle augmente, passe par un maximum et, enfin, décroît ;
- . le maximum de la vitesse (que nous désignerons par V_M), qui se produit pour un avancement important de la réaction (de l'ordre de 60 %), ne se maintient que pendant un temps relativement court ; nous appellerons "période d'induction" le temps t_0 nécessaire pour atteindre cette vitesse maximum ;
- . la vitesse en début de réaction et la période d'induction ne sont reproductibles que si le réacteur a été soigneusement dégazé au préalable ; par contre, la vitesse maximum est beaucoup mieux reproductible.

La vitesse de la réaction est légèrement plus grande dans un récipient en pyrex que dans un réacteur en silice de même rapport surface/volume ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$).

La reproductibilité relative des résultats liée à l'état de dégazage du réacteur et aussi le fait que la réaction est un peu plus rapide dans un vase en pyrex que dans un récipient en silice indiquent que les parois jouent un rôle dans la réaction. Nous avons donc étudié l'influence du rapport s/v du réacteur sur la vitesse de pyrolyse. Comme, à 500°C , HCl gazeux attaque le pyrex ⁶(₁₁) et que la pyrolyse de CH_2Cl_2 en produit une quantité notable, nous avons travaillé dans des réacteurs en silice. Nous avons augmenté le rapport s/v en plaçant dans une ampoule vide des tubes, également en silice, de 9 mm de diamètre et de 3 à 4 cm de longueur, bordés aux 2 extrémités. Nous avons ainsi obtenu des réacteurs dont le rapport s/v était respectivement égal à 0,7 ; 2,4 ; 5,1 et $6,5 \text{ cm}^{-1}$.

L'influence globale de l'augmentation du rapport s/v du réacteur est une accélération de la réaction : la courbe $\Delta P(t)$ obtenue dans un réacteur avec remplissage est au-dessus de celle obtenue dans un réacteur vide.

Mais, en examinant de plus près les courbes de la figure 2 on constate que, lorsque s/v augmente, la période d'induction diminue considérablement et que la vitesse maximum décroît également ; de plus, celle-ci se produit pour un avancement de plus en plus petit et se maintient alors jusqu'à un stade avancé de la réaction.

Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les valeurs de la période d'induction t_0 et de la vitesse maximum V_M , obtenues en pyrolysant 155 mm Hg de CH_2Cl_2 , à 503°C , dans des réacteurs de rapports s/v respectivement égaux à 0,7, 2,4 et $5,1 \text{ cm}^{-1}$.

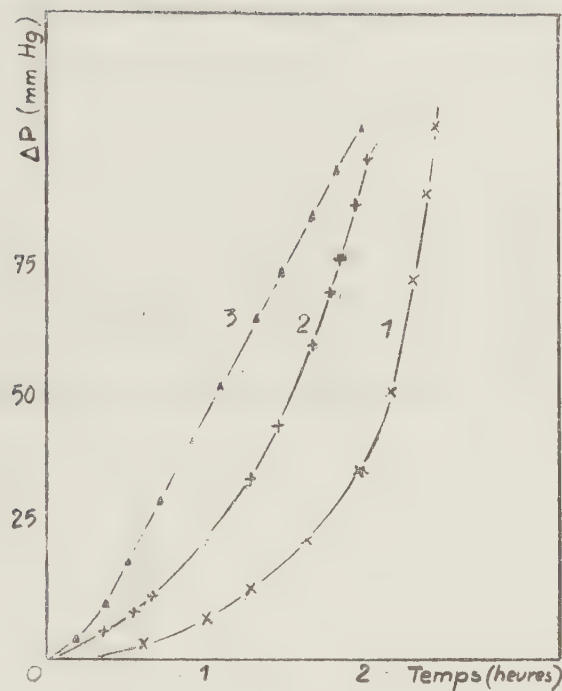


Fig. 2 - INFLUENCE DU RAPPORT s/v .

courbe : 1 2 3
 s/v (cm^{-1}) : 0,7 2,4 5,1

$T \sim 503^\circ\text{C}$
 $\text{PoCH}_2\text{Cl}_2 = 155 \text{ mm Hg}$

Tableau 1

s/v (cm^{-1})	0,7	2,4	5,1
t_o (min)	145	110	30
V_M (mm Hg/min)	2,5	1,9	1

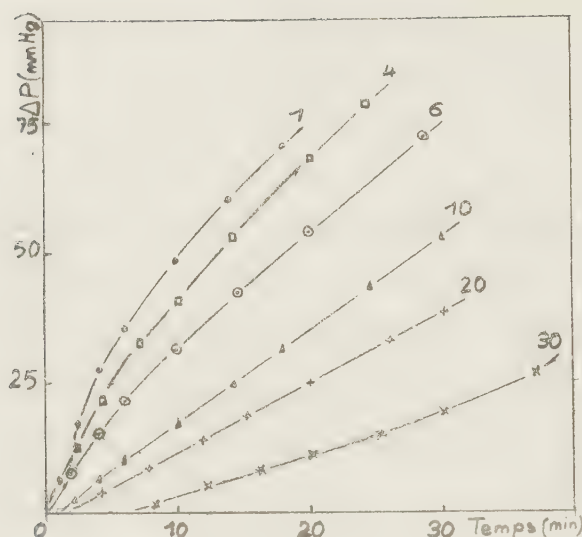


Fig. 3 - "VIEILLISSEMENT" D'UN REACTEUR DE GRAND RAPPORT s/v .

n° de manip	: 1	4	6	10	20	30 et suiv.
V_M (mm Hg/min)	: 9	6,5	4,5	2,5	1,5	1

$$s/v = 5,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 504^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$$

Remarque :

Alors que la pyrolyse dans un réacteur vide est assez reproductible (du moins lorsque le réacteur est soigneusement dégazé), la réaction dans un récipient avec remplissage évolue au fur et à mesure que le nombre de manipulations faites dans ce réacteur augmente ("vieillissement" du récipient).

Par exemple, dans un réacteur pour lequel le rapport s/v est égal à $5,1 \text{ cm}^{-1}$, on observe les faits suivants (cf. fig. 3) :

- quand le récipient est neuf, la réaction présente une très courte période d'induction (1 à 2 minutes) puis la vitesse est grande (jusqu'à 9 mm Hg/min dans les conditions habituelles) pendant un temps très court (2 minutes) et, enfin, elle décroît très lentement jusqu'à la fin de la manipulation (fig. 3 courbe 1) ;
- au fur et à mesure que l'on fait des expériences, la période d'induction croît et la vitesse maximum diminue (fig. 3 courbes 4, 6 ; 10, 20) ;
- au bout de trente manipulations environ, la réaction présente une allure auto-accélérée stable (fig. 3 courbe 30), semblable à celle qu'elle a dans un réacteur sans remplissage, la période d'induction demeurant toutefois plus courte comme nous l'avons vu précédemment.

Lorsque nous avons comparé les courbes $\Delta P(t)$ pour différents rapports s/v , ce sont toujours les courbes obtenues dans des réacteurs stables que nous avons utilisées.

2 - Vitesse maximum

La vitesse maximum V_M nous étant apparue comme une donnée bien définie et relativement reproductible, nous avons étudié l'influence de la pression initiale P_0 de CH_2Cl_2 et de la température sur cette vitesse maximum, dans un réacteur en silice de rapport s/v égal à $0,7 \text{ cm}^{-1}$.

Influence de la pression initiale

Sur la figure 4 sont représentées les variations de $\log V_M$ en fonction de $\log P_0$, à 504°C . C'est sensiblement une droite de pente 2, de sorte que la vitesse maximum est proportionnelle au carré de la pression initiale.

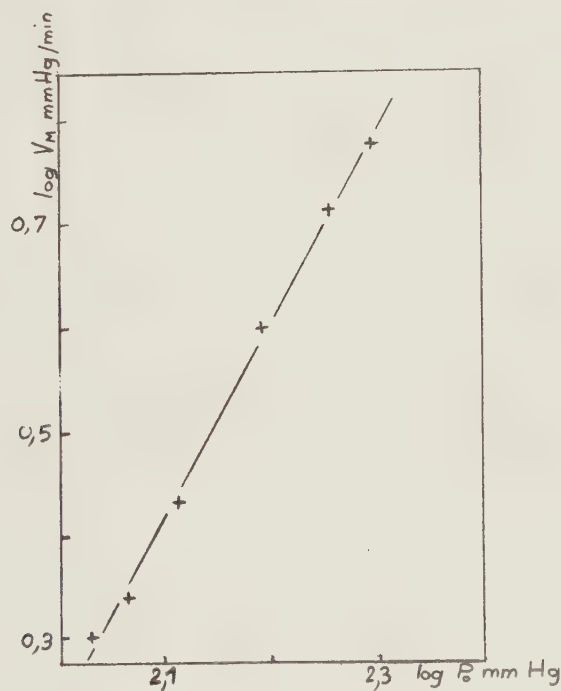


Fig. 4 - "ORDRE" DE LA REACTION

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 504^\circ\text{C}$ $107 \text{ mm Hg} < P_0 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 < 197 \text{ mm Hg}$

Influence de la température

Nous avons vérifié que pour la même pression initiale, mais à des températures comprises entre 500 et 540°C, l'allure générale de la réaction est conservée (fig. 5).

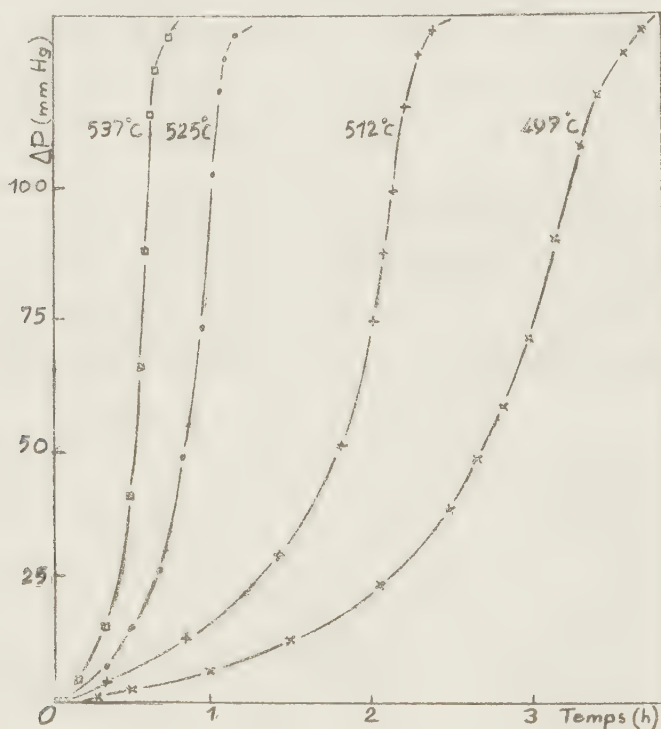


Fig. 5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $497^\circ\text{C} < T < 537^\circ\text{C}$ $P_0 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 155 \text{ mm Hg}$

Sur la figure 6, nous avons représenté les variations de $\text{Log } V_M$ en fonction de $\frac{1}{T^\circ\text{K}}$ à une pression initiale de 155 mm Hg de CH_2Cl_2 . C'est une droite dont la pente permet de déterminer une énergie d'activation voisine de 65 Kcal/mole.

Au total, la vitesse maximum de pyrolyse de CH_2Cl_2 , dans un réacteur vide en silice ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) peut être représentée formellement par la relation :

$$V_M = A (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_0^2 e^{-\frac{65\,000}{RT}}$$

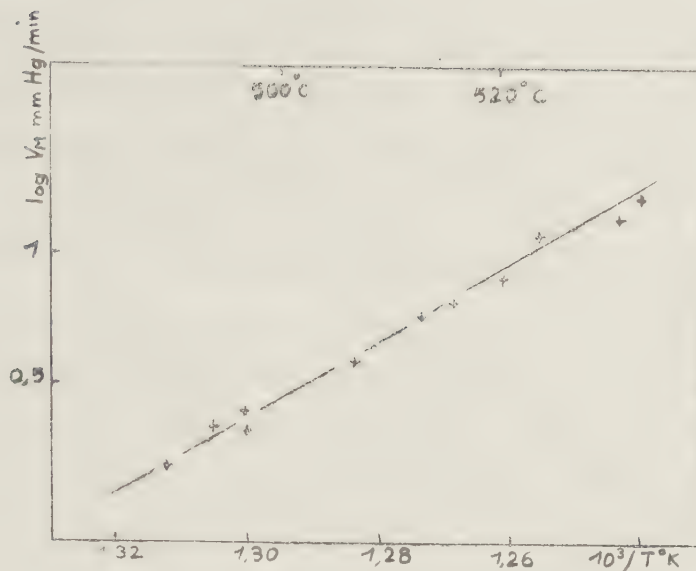


Fig 6 - ENERGIE D'ACTIVATION

$$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1} \quad 490^\circ\text{C} < T < 540^\circ\text{C} \quad P_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$$

Remarque :

Lorsque la surface des parois augmente, on assiste à une diminution de "l'ordre" et de l'énergie d'activation de la réaction.

En effet, dans un réacteur en silice de rapport s/v égal à $5,1 \text{ cm}^{-1}$, la vitesse maximum varie avec la pression initiale de CH_2Cl_2 selon la relation :

$$V_M = k (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_0^{0,7}$$

D'autre part, dans un réacteur en silice dévitrifiée (donc de plus grande surface réelle), l'énergie d'activation est seulement de 55 Kcal/mole. Des expériences faites dans des réacteurs en pyrex montrent également que l'énergie d'activation diminue lorsque le rapport s/v augmente.

B - ETUDE PAR DES METHODES ANALYTIQUES

Nous allons montrer que, lors de la pyrolyse du dichlorométhane, entre l'état initial CH_2Cl_2 et l'état final $\text{C} + 2 \text{HCl}$, il se forme intermédiairement des produits carbonés lourds contenant des proportions notables et très voisines de chlore et d'hydrogène et des produits "secondaires" légers (hydrocarbures en C_1 et C_2 plus ou moins chlorés).

Nous avons déterminé la composition moyenne des substances intermédiaires lourdes par analyse de leurs produits de combustion, compte tenu de la quantité dosée de HCl gazeux et de la valeur mesurée pour ΔF à l'avancement auquel la réaction de pyrolyse de CH_2Cl_2 a été arrêtée ; nous avons en outre extrait au tétrachlorure de carbone ou au sulfure de carbone les plus solubles de ces substances intermédiaires lourdes et nous avons examiné la solution ainsi obtenue par spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge. Pour fractionner et identifier les substances intermédiaires légères de pyrolyse de CH_2Cl_2 , nous avons fait appel aux techniques de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse.

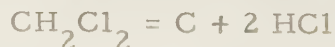
1 - Dosage de HCl et étude des produits lourds

A - Dans une première série d'expériences, nous avons procédé comme suit :

A un avancement déterminé de la pyrolyse, le réacteur est mis en communication avec une ampoule (préalablement évacuée) refroidie à -195°C , le réacteur étant maintenu à la température de l'expérience (vers 500°C).

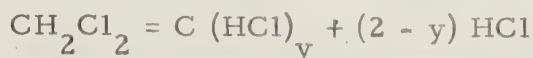
Le dichlorométhane non décomposé et les produits les plus volatils de la réaction se condensent alors dans l'ampoule et le manomètre revient pratiquement au zéro (la pression dans le réacteur devient inférieure à 1 mm Hg). On dose alors la quantité de HCl condensée dans le piège à -195°C . On peut ensuite brûler in situ (vers 500°C) le dépôt carboné demeuré sur les parois du réacteur et analyser les produits de combustion de ce dépôt (cf. Annexe I_C).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'équation stoechiométrique :



traduit assez bien le bilan analytique global de la pyrolyse de CH_2Cl_2 en fin de réaction.

Mais nos résultats expérimentaux montrent qu'à un avancement quelconque, la pyrolyse du dichlorométhane est beaucoup mieux représentée analytiquement par l'équation stoechiométrique :



y diminuant et tendant vers zéro, lorsque l'avancement de la réaction augmente.

En effet, si après avoir condensé, à -195°C , CH_2Cl_2 non décomposé et les produits les plus volatils et y avoir dosé HCl (quantité P_1), on brûle in situ (vers 500°C) le dépôt carboné demeuré sur les parois du réacteur, on constate que les produits de combustion contiennent, en plus de CO et CO_2 , une quantité non négligeable (P_2) de HCl, mais pas de chlore en quantité appréciable.

Ces faits indiquent que le dépôt carboné contient du HCl.

Le tableau 2 donne les valeurs mesurées pour les quantités P_1 et P_2 de HCl (exprimées en mm Hg comme si tout ce HCl était à l'état gazeux libre dans le réacteur), à différents avancements de la pyrolyse, lorsque le réacteur est mis en communication avec le piège à -195°C pendant une durée D arbitraire de 5 minutes ($P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$; $T = 509^\circ\text{C}$; $s/v = 0,7$ ou $6,5 \text{ cm}^{-1}$).

Mais, à un avancement donné de la réaction, la quantité P_2 augmente (et simultanément, la quantité P_1 décroît) si la durée D est diminuée. Ceci indique que pendant la condensation des produits, le dépôt carboné (vers 500°C) libère du HCl.

Nous nous sommes proposés de calculer la quantité réelle de HCl contenue dans le dépôt carboné, au moment où la réaction est stoppée (par détente et piègeage, à -195°C , de CH_2Cl_2 non décomposé et des produits les plus volatils). Ayant mesuré la quantité P_1 (HCl libre) et la quantité P_2 (HCl provenant de la combustion du dépôt carboné), on en déduit facilement la pression P_{HCl} total que donnerait la quantité totale ($P_1 + P_2$) de HCl, si celui-ci était entièrement à l'état gazeux libre dans le réacteur à la température de l'expérience.

Tableau 2

 $P_{OCH_2Cl_2} = 155 \text{ mm Hg} ; T = 509^\circ C ; D = 5 \text{ min}$

	temps	P (mm Hg)	P ₁ HCl (mm Hg)	P ₂ HCl (mm Hg)	P _{HCl} total (mm Hg)	P _{HCl} (ds C) (mm Hg)	y
$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$	55 min	4	15	0	15	3,5	0,46
	1h 03 min	6	16,5	0	16,5	2,5	0,27
	1h 25 min	15	42	traces	42	6	0,28
	1h 36 min	22	52,5	traces	52,5	4	0,18
	2h	50,5	115,5	2,5	118	8,5	0,14
	2h 06 min	64,5	145	3,5	148,5	10	0,13
	2h 14 min	94	208	5,5	213,5	11	0,12
	2h 20 min	112	251,5	7,5	259	17,5	0,13
		115	256	7,5	263,5	17	0,12
	2h 33 min	130	280	8	288	14	0,10
	2h 56 min	133,5	288	8	296	14,5	0,10
	4h	138,5	294,5	7,5	302	12,5	0,08
	10h	144,5	303	6	309	10	0,06
$s/v = 6,5 \text{ cm}^{-1}$	2 min	16	44	traces	44	6	0,27
	4	30,5	77	traces	77	8,5	0,23
	6	40,5	100,5	2	102,5	11	0,21
	12	63,5	153,5	4	157,5	15	0,19
	16	85	195	6	201	15,5	0,15
	18	88	202	6	208	16	0,15
	30	116	262,5	8,5	271	19,5	0,14
	40	129,5	290	6,5	296,5	19	0,13

Soit ΔP l'augmentation de pression dans le réacteur au moment où la pyrolyse a été arrêtée. Si N mm Hg de CH_2Cl_2 ont été décomposés selon l'équation stoechiométrique :

$$\begin{aligned} \text{CH}_2\text{Cl}_2 &= \text{C}(\text{HCl})_y + (2 - y) \text{HCl} \\ \text{on a : } \Delta P &= N(1 - y) \text{ mm Hg} \\ P_{\text{HCl total}} &= 2N \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Les données expérimentales ΔP et $P_{\text{HCl total}}$ permettent d'évaluer les deux grandeurs suivantes, au moment où la réaction a été stoppée :

- la quantité $P_{\text{HCl (ds C)}}$ de HCl contenue dans le dépôt carboné (exprimée en mm Hg comme si ce HCl était à l'état gazeux libre dans le réacteur) :

$$P_{\text{HCl (ds C)}} = \frac{P_{\text{HCl total}}}{2} - \Delta P$$

- le nombre y de molécules HCl contenues, en moyenne, par atome de carbone dans le dépôt carboné :

$$y = 1 - 2 \frac{\Delta P}{P_{\text{HCl total}}}$$

Dans le tableau 2 sont données les valeurs ainsi calculées pour $P_{\text{HCl (ds C)}}$ et pour y , à différents avancements de la réaction, dans les deux réacteurs en silice de rapport s/v respectivement égal à 0,7 et $6,5 \text{ cm}^{-1}$.

On voit que $P_{\text{HCl(ds C)}}$ passe, en cours de réaction, par un maximum de l'ordre de 17 à 18 mm Hg et que y , qui a des valeurs notables (quelques dixièmes) aux stades primaires et moyens de la pyrolyse, décroît lorsque l'avancement de la réaction augmente.

L'ensemble des résultats expérimentaux précédents montre que le dépôt solide qui apparaît sur les parois du réacteur n'est pas du carbone pur, mais une substance carbonée contenant une certaine proportion de HCl, qui décroît quand l'avancement de la pyrolyse augmente.

Il est donc vraisemblable qu'entre l'état initial CH_2Cl_2 et l'état

final $C + 2 HCl$, il se forme intermédiairement des produits lourds du type $[C(HCl)_y]_z$, qui, en perdant progressivement du HCl , tendent à se transformer, en fin de réaction, en carbone pur.

Remarque

On pourrait se demander si la pyrolyse de CH_2Cl_2 ne donnerait pas, au contraire, directement naissance à $C + 2 HCl$ et si la présence de HCl dans le dépôt carboné ne proviendrait pas d'une adsorption de HCl sur le carbone.

Mais nous avons vérifié que, dans nos conditions expérimentales, HCl gazeux ne s'adsorbe pratiquement pas sur un dépôt de carbone provenant d'une décomposition complète de dichlorométhane.

Nous avons procédé comme suit. Après une expérience de pyrolyse normale et totale de CH_2Cl_2 , vers $500^\circ C$, on recueille HCl formé par condensation puis détente dans un volume connu, sous une certaine pression. On dégaze soigneusement le dépôt de carbone (pompage à la pompe à diffusion pendant quelques heures jusqu'à ce que la pression soit inférieure à 10^{-4} mm Hg). On détend ensuite HCl dans le réacteur et on note la pression introduite. On constate alors que la pression ne varie pas au cours du temps, ce qui prouve que, dans ces conditions, HCl ne s'adsorbe pas notablement sur le dépôt de carbone. D'ailleurs, en recueillant rapidement et à nouveau HCl dans le premier volume, on constate qu'on le retrouve intégralement.

Notons aussi que si la quantité de HCl $[P_{HCl}(ds C)]$ contenue dans le dépôt carboné provenait d'une simple adsorption de HCl sur le carbone, on ne comprendrait pas pourquoi cette quantité passe par un maximum en fonction de l'avancement de la réaction.

Il convient enfin de noter que dans cette première série d'expériences, où le réacteur était maintenu à une température voisine de $500^\circ C$, des traces d'un dépôt jaunâtre se déposent sur les parois froides à la sortie du réacteur^{*}; ce dépôt, qui devient apparent après quelques expériences

* Ce dépôt est donc constitué de corps moyennement lourds, dont la tension de vapeur est négligeable à la température ambiante, mais notable vers $500^\circ C$.

de pyrolyse, n'était pas brûlé lors des expériences de combustion du solide carboné qui se forme à l'intérieur du réacteur.

Ce dépôt jaunâtre est partiellement soluble dans le tétrachlorure de carbone. La solution obtenue présente, dans l'infra-rouge (entre 3 et 15 μ), de légères bandes d'absorption entre 3,3 et 3,5 μ et vers 7 μ , qu'on ne retrouve pas dans le spectre de C_2Cl_6 , C_6Cl_6 ou C_4Cl_6 (cf. Annexe I_C).

Remarque

Pour calculer $P_{HCl} (ds C)$ et y (à partir des valeurs mesurées pour ΔP et $P_{HCl} total = P_1 + P_2$), nous avons supposé précédemment que la réaction étudiée pouvait être représentée analytiquement par la seule équation stoechiométrique :



Or nous venons de signaler qu'une trace de dépôt jaunâtre apparaît à la sortie du réacteur. Nous verrons en outre, un peu plus loin, qu'il se forme également de petites quantités de produits "secondaires" légers. Mais nous avons contrôlé que les corrections que les petites quantités de ces diverses substances entraîneraient dans le calcul de $P_{HCl} (ds C)$ et de y sont négligeables.

B - Dans une seconde série d'expériences, nous avons procédé un peu différemment. A un certain avancement faible ou moyen de la pyrolyse, la réaction est interrompue par "trempe", en retirant le réacteur du four et en le laissant se refroidir à la température ambiante. On évacue ensuite rapidement les produits les plus légers et, parmi eux, on peut doser HCl. L'un ou l'autre des deux modes opératoires indiqués ci-dessous est alors suivi.

a) Ou bien on introduit dans le réacteur (à la température ambiante) l'cc environ de tétrachlorure de carbone ou de sulfure de carbone et on lave, avec le solvant, les parois recouvertes du dépôt carboné provenant de la pyrolyse partielle de CH_2Cl_2 . On obtient ainsi une solution jaune. Le spectre infra-rouge de la solution dans le tétrachlorure de carbone comporte des bandes d'absorption vers 3,5 - 3,6 μ et aux environs de 7 μ (fig. 7 A). Il est vraisemblable que ces bandes sont dues à des liaisons C - H. Quant au spectre infra-rouge de la solution dans le sulfure de carbone, il présente des bandes d'absorption vers 12,7 - 12,8 μ et aux

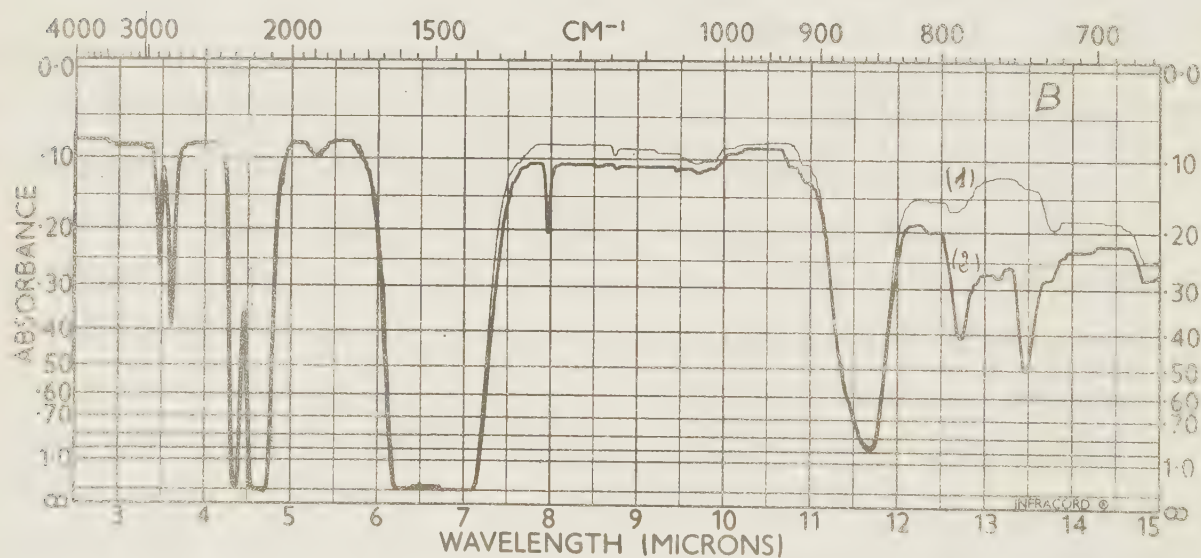
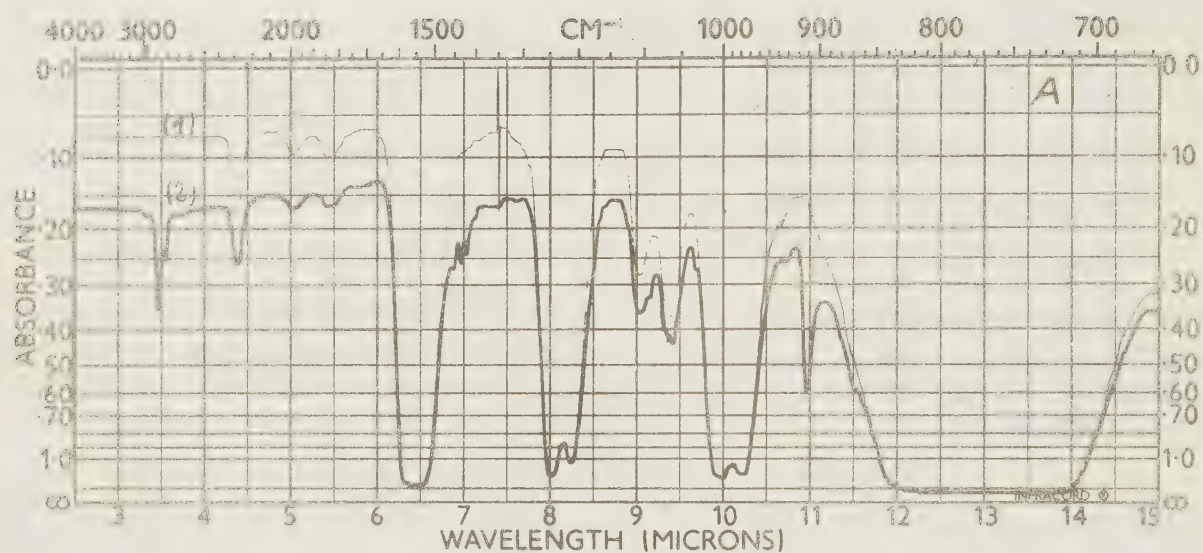


Fig. 7 - SPECTRES INFRA-ROUGE DES PRODUITS LOURDS DE LA REACTION.

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $P_{\text{OCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$ Epaisseur de la cellule : 1 mm

A - Solvant : CCl_4

B - Solvant : CS_2

$\Delta P = 80 \text{ mm Hg}$ { (1) solvant pur

$\Delta P = 30 \text{ mm Hg}$ { (2) solution

environs de 13,4 - 13,5 μ (fig. 7 B), qui sont vraisemblablement dues à des liaisons C - Cl (cf. Annexe I_C).

b) Ou bien de l'oxygène est introduit dans le réacteur et celui-ci est remis dans son four vers 500°C, afin de brûler les produits lourds (en particulier le dépôt carboné) de pyrolyse de CH_2Cl_2 . Les produits de combustion comportent alors, non seulement CO et CO_2 et une quantité notable de HCl, mais encore une trace de chlore. En effet si, après combustion on introduit dans le réacteur refroidi un petit volume d'une solution d'iodure de potassium, celle-ci prend une coloration jaune, qui disparaît par addition de 1 à 2 gouttes d'hyposulfite 0,1 N

Les produits lourds intermédiaires de pyrolyse de CH_2Cl_2 sont donc des substances carbonées comportant, en moyenne, un nombre d'atomes Cl très légèrement supérieur à celui des atomes H.

2 - Détection de produits "secondaires" légers.

Des expériences ont été effectuées spécialement pour rechercher la présence éventuelle, à côté de HCl, de produits légers de pyrolyse de CH_2Cl_2 .

A un certain avancement de la réaction, un échantillon gazeux est prélevé puis fractionné par chromatographie gazeuse, l'identité de chaque constituant étant contrôlée par spectrométrie de masse (cf. Annexe I_C).

Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence (fig. 8) la formation de divers produits légers (autres que HCl) dits "secondaires" parce qu'ils sont en très faibles concentrations. Ce sont, par ordre d'importance décroissante

chlorure de méthyle CH_3Cl chloroforme CHCl_3 , trichloréthylène C_2HCl_3 ; traces de méthane CH_4 et de 1-1 dichloréthylène $\text{CCl}_2 = \text{CH}_2$.

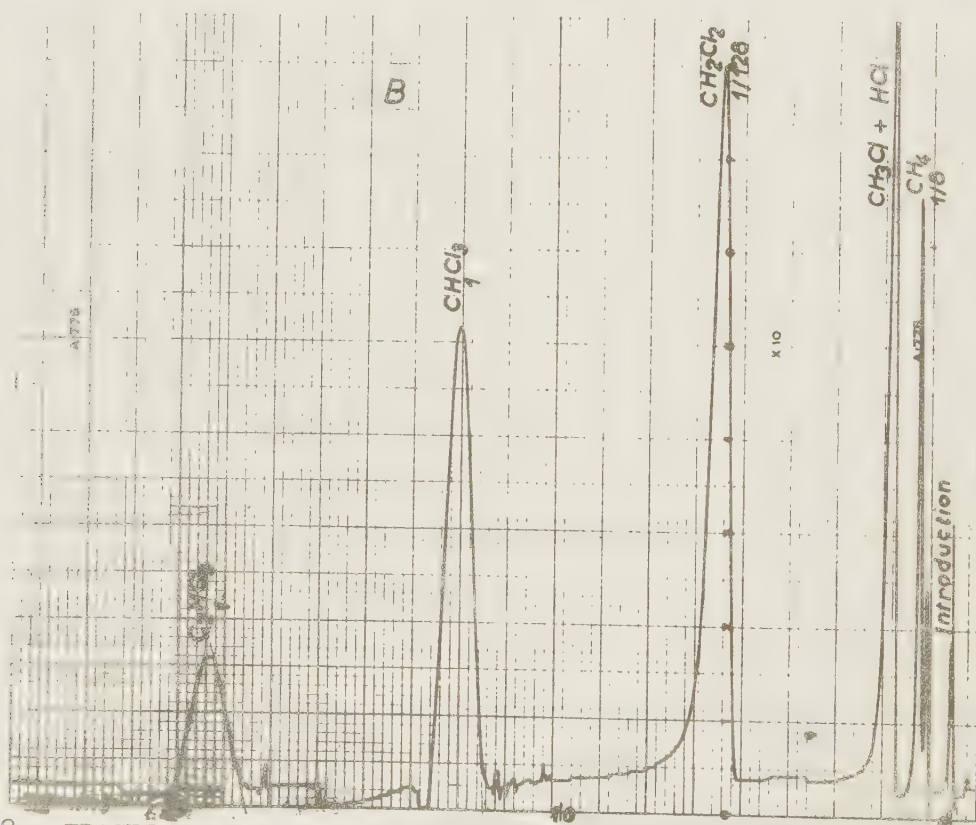
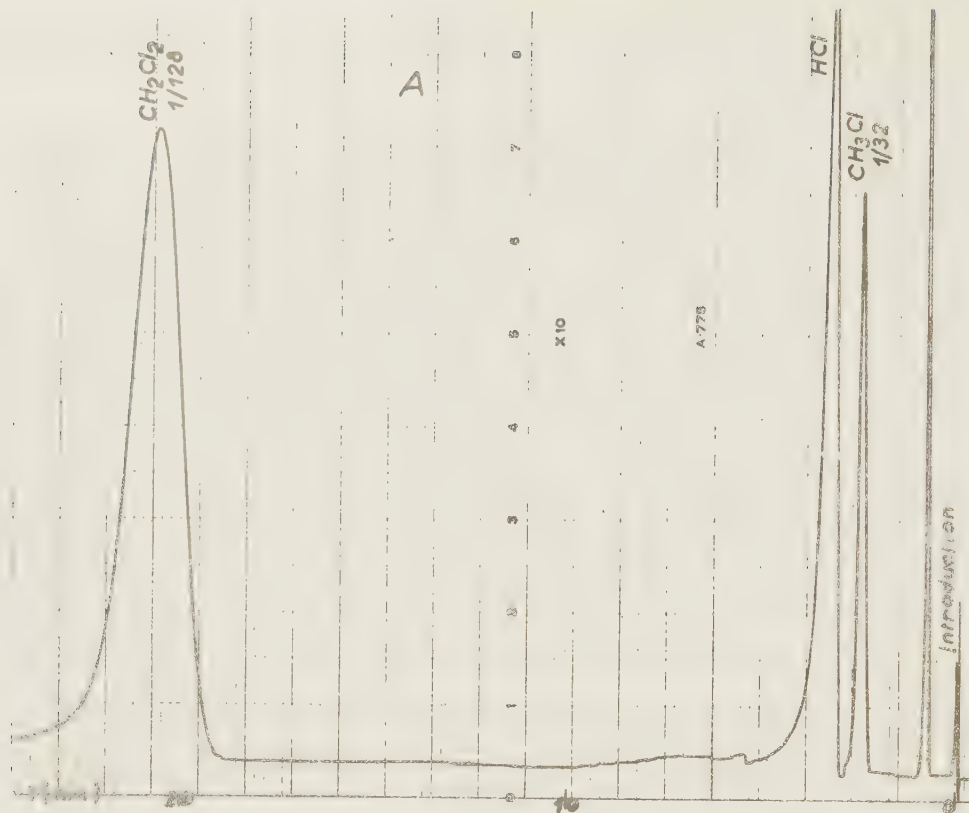


Fig. 8 - FRACTIONNEMENT PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE DES PRODUITS LEGERS.

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T \sim 500^\circ\text{C}$ $P_{\text{OCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$ $\Delta P = 68 \text{ mm Hg}$

A - Température de colonne : 24°C

B - Température de colonne : 60°C

Nous avons étudié la cinétique d'apparition de ces produits "secondaires" légers vers 500°C et à une pression initiale de CH_2Cl_2 de 155 mm Hg, dans deux réacteurs en silice ($s/v = 0,7$ ou $5,1 \text{ cm}^{-1}$). Les résultats sont les suivants.

a) Le chlorure de méthyle apparaît dès le début de la pyrolyse. La pression partielle de CH_3Cl augmente avec l'avancement de la réaction, atteint un maximum et décroît en fin de réaction (fig. 9). Quand le rapport s/v du réacteur croît, la formation de CH_3Cl est accélérée et sa pression partielle maximum augmente un peu, passant de 2,5 à 2,9 mm Hg quand s/v passe de 0,7 à $5,1 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 10).

b) Le chloroforme n'apparaît pas dès le début de la réaction, sa formation présente une allure auto-accélérée (fig. 9 et 10). La pression partielle de CHCl_3 varie en fonction du temps suivant une courbe qui a la même allure que la courbe de vitesse de la réaction globale.

Ceci est vrai quel que soit le réacteur : dans un réacteur vide, CHCl_3 se forme très lentement, passe par un maximum pour un avancement de réaction relativement grand, puis décroît (fig. 9) ; dans un réacteur avec remplissage, il apparaît plus vite, atteignant un maximum qui se maintient jusqu'à un stade avancé, puis il décroît (fig. 10).

La pression partielle maximum de CHCl_3 qui est de 0,7 mm Hg dans un réacteur de rapport s/v égal à $0,7 \text{ cm}^{-1}$ passe à 0,9 mm Hg quand s/v vaut $5,1 \text{ cm}^{-1}$.

c) La formation de trichloréthylène comme celle de chloroforme, présente une allure auto-accélérée (fig. 9 et 10).

Sa pression partielle maximum est inférieure à celle du chloroforme, de l'ordre de 0,55 mm Hg dans un réacteur vide. Elle diminue si le réacteur contient un remplissage : elle n'est plus que de 0,25 mm Hg quand le rapport s/v est égal à $5,1 \text{ cm}^{-1}$.

d) Le méthane et le 1-1 dichloréthylène n'existent qu'à l'état de traces : 0,1 mm Hg environ pour un avancement de l'ordre de 50 %.

Fig. 9

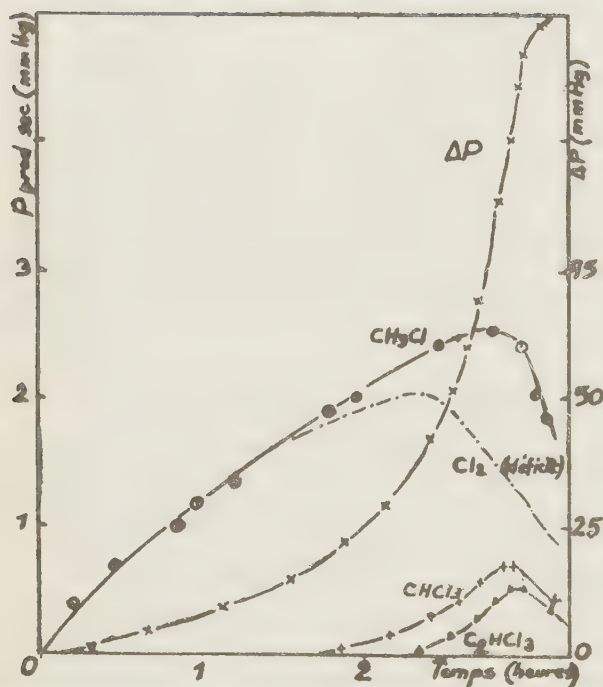
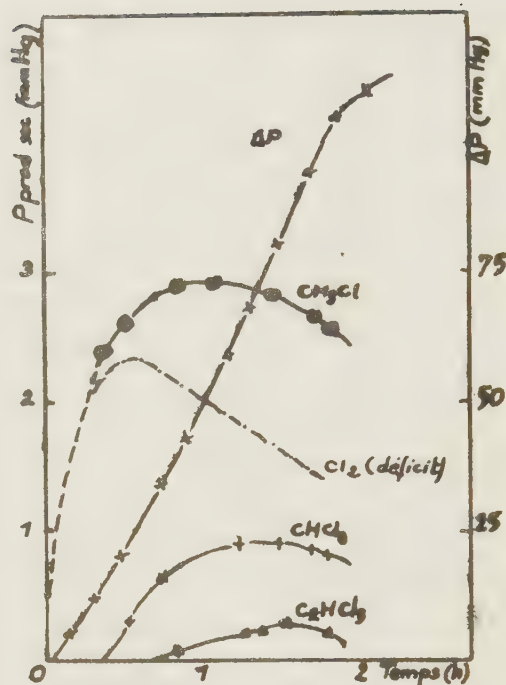


Fig. 10



CINETIQUE DE FORMATION DES PRODUITS "SECONDAIRES" LEGERS.

Fig. 9 - $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 500^\circ \text{C}$ $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

Fig. 10 - $s/v = 5,1 \text{ cm}^{-1}$ (réacteur "vieilli") $T = 503^\circ \text{C}$

$P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner aussi la cinétique de formation du chlorure de méthyle et du chloroforme dans un réacteur avec remplissage neuf, de rapport s/v égal à $6,5 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 11) :

- la réaction globale et la formation de CH_3Cl et de CHCl_3 sont encore plus rapides que dans un réacteur qui a déjà servi à faire des manipulations.
- les pressions partielles maxima de CH_3Cl et de CHCl_3 augmentent considérablement atteignant respectivement 3 et 7 mm Hg ;
- Ces maxima se produisent très tôt, comme la vitesse maximum, puis les quantités diminuent lentement jusqu'à la fin de la réaction.

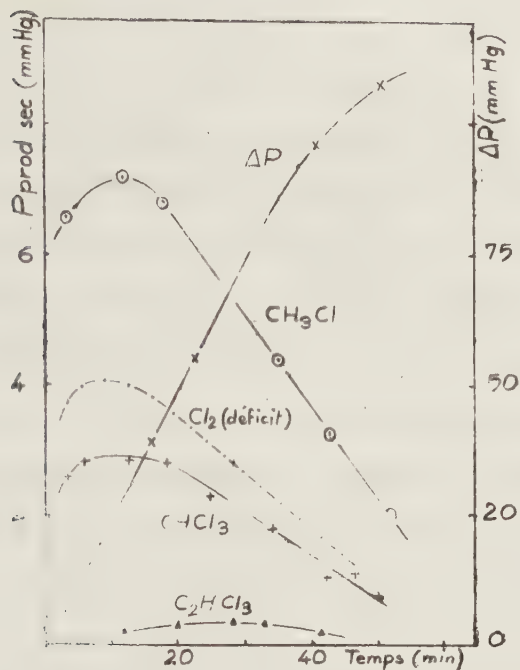


Fig. 11 - CINETIQUE DE FORMATION DES PRODUITS "SECONDAIRES" LEGERES.

$s/v = 6,5 \text{ cm}^{-1}$ (réacteur neuf) $T = 508^\circ\text{C}$ $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

En faisant le bilan en hydrogène et en chlore des produits "secondaires" légers analysés (CH_3Cl , CHCl_3 et C_2HCl_3), on constate un net déficit en chlore, qui est représenté sur les figures 9, 10 et 11 comme s'il s'agissait de Cl_2 gazeux (en fait, ce Cl_2 n'apparaît pas à l'état libre mais il est combiné). Ce déficit est compensé, en partie au moins, par le léger excès d'atomes Cl (par rapport aux atomes H) que nous avons observé dans les produits lourds de la réaction.

Remarque.

Nous avons également recherché systématiquement parmi les produits légers de la réaction, la présence éventuelle de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 1, 2 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

cis et trans, CCl_4 , C_2Cl_4 , 1, 2 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ par chromatographie gazeuse et de Cl_2 par iodométrie (cf. Annexe I_C). Les tests ayant été négatifs*,

* Notons toutefois que, vers la fin de la réaction, on décèle une trace de C_2Cl_4 .

nous sommes en mesure de dire que si l'un de ces produits apparaît dans la pyrolyse de CH_2Cl_2 , dans nos conditions expérimentales, il s'en forme moins de 0,1 mm Hg pour 100 mm Hg de CH_2Cl_2 décomposé.

Par contre, s'il se forme des traces d'hydrocarbures chlorés à au moins 3 atomes de carbone, ils ne peuvent pas être mis en évidence dans nos conditions expérimentales, soit parce que leur tension de vapeur est trop faible à la température ambiante, soit parce que leur temps de rétention dans notre colonne chromatographique est trop élevé.

En résumé, l'étude expérimentale (par la méthode statique) de la pyrolyse du dichlorométhane vers 500°C , à une pression initiale généralement de l'ordre de 150 mm Hg et dans des réacteurs en silice, nous a permis de mettre en évidence essentiellement les faits suivants.

En fin de réaction, le dichlorométhane se retrouve quasi-intégralement à l'état de carbone et de gaz chlorhydrique, conformément à l'équation stoechiométrique globale : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{C} + 2 \text{HCl}$.

Mais entre l'état initial CH_2Cl_2 et l'état final $\text{C} + 2 \text{HCl}$, il se forme intermédiairement divers substances organiques comportant, en moyenne, autant d'atomes Cl que d'atomes H.

a) Les plus légères (en C_1 et C_2) de ces substances intermédiaires sont, par ordre d'importance décroissante : chlorure de méthyle CH_3Cl , chloroforme CHCl_3 , trichloréthylène C_2HCl_3 .

Au cours de la réaction, les pressions partielles de ces corps demeurent faibles et passent par des maxima ; à un instant donné, la concentration de CH_3Cl est supérieure à la somme des concentrations de CHCl_3 et de C_2HCl_3 .

b) Le dépôt solide qui apparaît sur les parois du réacteur n'est pas du carbone pur, mais est constitué par des substances intermédiaires lourdes de la réaction. Dans ce dépôt carboné, le nombre d'atomes Cl est très légèrement supérieur à celui des atomes H. La teneur en HCl du dépôt carboné décroît quand l'avancement de la pyrolyse augmente.

La décomposition thermique du dichlorométhane a une allure auto-accélérée : sa vitesse, initialement faible, augmente tout d'abord, puis passe par un maximum (fin de la "période d'induction") et, enfin, décroît et tend vers zéro.

Le chlorure de méthyle apparaît dès le début de la réaction. Au contraire, le chloroforme et le trichloréthylène n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps et ils se forment alors à des allures auto-accélérées; les pressions partielles de ces deux substances intermédiaires varient en fonction du temps selon des courbes qui ont des allures semblables à celle de la courbe de vitesse de la réaction globale.

Lorsqu'on augmente le rapport s/v du réacteur, on note les faits suivants :

- la "période d'induction" de la réaction globale diminue considérablement ; sa vitesse maximum décroît également et apparaît pour un avancement plus faible ;
- la formation du chlorure de méthyle et celle du chloroforme sont accélérées.

Dans un réacteur "vide" ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$), la vitesse maximum de pyrolyse du dichlorométhane peut être représentée formellement par la relation :

$$V_M = A (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_0^2 \cdot e^{-\frac{65\,000}{RT}}$$

Lorsque le rapport s/v augmente, on assiste à une diminution

Deuxième Partie

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES PRODUITS DE LA REACTION

Il était logique de penser que l'allure auto-accélérée de la décomposition thermique du dichlorométhane est due à l'apparition d'un ou de plusieurs produits, qui la favorisent.

Aussi avons nous étudié systématiquement l'influence de tous les produits de réaction sur la vitesse globale de pyrolyse du dichlorométhane et sur la cinétique d'apparition des produits "secondaires" légers (CH_3Cl , CHCl_3 et C_2HCl_3) de la réaction.

En outre, nous avons examiné l'influence de l'azote (gaz inerte) et celle du propylène (inhibiteur classique de réactions en chaînes).

A - INFLUENCE DU DEPOT CARBONE

Comme la pyrolyse du dichlorométhane présente des effets de parois et qu'elle donne naissance à un dépôt carboné, nous avons tout d'abord étudié l'influence de ce dépôt sur la réaction.

Dans ce but, nous avons fait des expériences dans deux réacteurs en silice de rapport s/v respectivement égal à 0,7 et 5,1 cm^{-1} , sans brûler le dépôt carboné obtenu au cours des manipulations précédentes. Nous avons donc opéré sur des couches carbonées dont l'épaisseur croît en fonction du nombre d'expériences. Remarquons que, pour un nombre

de manipulations donné, l'épaisseur de la couche carbonée est beaucoup plus mince dans un réacteur avec remplissage que dans un réacteur vide.

Au cours de cette étude, nous nous sommes aperçus que l'état de dégazage du dépôt carboné a une grande influence sur la vitesse de réaction.

Nous appelons "carbone dégazé", un dépôt carboné sur lequel on a pompé à la pompe à diffusion pendant plus de 12 heures, le réacteur étant maintenu vers 500°C. La pression dans le réacteur devient alors inférieure à 10^{-4} mm Hg et le dépôt carboné est du carbone quasiment pur.

Par contre, si après une expérience de pyrolyse incomplète de CH_2Cl_2 , on élimine rapidement les produits gazeux en pompant dans le réacteur pendant quelques minutes seulement, les produits lourds qui sont sur les parois et qui constituent le dépôt carboné ne sont pas totalement décomposés quand on introduit du CH_2Cl_2 pour une nouvelle manipulation. Dans ce cas, nous parlons de "dépôt carboné non dégazé" ; il reste d'ailleurs en phase gazeuse une pression qui varie entre 10^{-3} et 10^{-4} mm Hg.

Dans un réacteur vide ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$), la vitesse globale de la réaction n'est pas très différente qu'on parte d'un réacteur à parois de silice nue ou à parois recouvertes de carbone dégazé (fig. 12). De même, le dépôt préalable de carbone dégazé sur les parois influence peu les vitesses de formation et les pressions partielles maxima de CH_3Cl et de CHCl_3 , mais diminue celle de C_2HCl_3 (fig. 9 et 12).

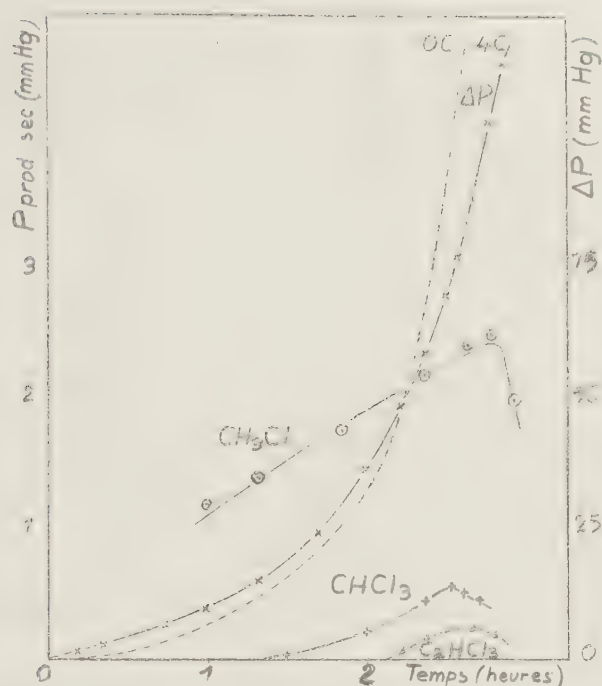


Fig. 12 - INFLUENCE DU CARBONE DEGAZE

$$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1} \quad T = 504^\circ\text{C} \quad P_0 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 155 \text{ mm Hg}$$

Dans un réacteur avec remplissage notable ($s/v = 5,1 \text{ cm}^{-1}$), les parois en silice nue causent, comme nous l'avons vu (cf. 1ère partie), une accélération importante de la réaction globale, ainsi qu'une augmentation des vitesses de formation et des pressions partielles maxima de CH_3Cl et de CHCl_3 , mais elles diminuent la pression maximum de C_2HCl_3 (fig. 9 et 10). Le dépôt préalable, sur les parois, de carbone dégazé diminue l'effet accélérateur des parois en silice nue sur la vitesse globale et sur les vitesses de formation de CH_3Cl et de CHCl_3 , mais la pression maximum de C_2HCl_3 ne semble pas notablement modifiée (fig. 10 et 13).

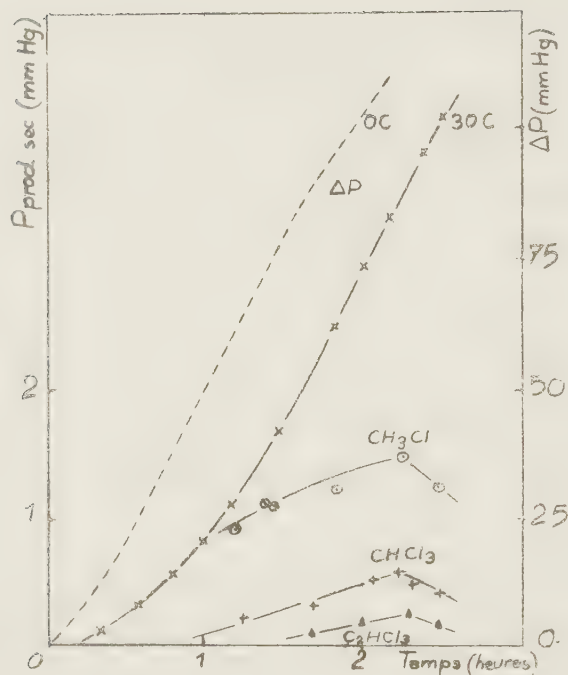


Fig. 13 - INFLUENCE DU CARBONE DEGAZE

$s/v = 5,1 \text{ cm}^{-1}$ $T = 502^\circ\text{C}$ $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

Par ailleurs, qu'on opère dans un réacteur vide ou avec remplissage, on observe que la réaction est tout d'abord plus rapide lorsqu'on part d'une paroi recouverte d'un dépôt carboné non dégazé à la place de carbone dégazé (fig. 14 et 15) ; par contre, l'état de dégazage initial du dépôt carboné n'a pas d'influence sur la vitesse maximum de la réaction.

Fig. 14

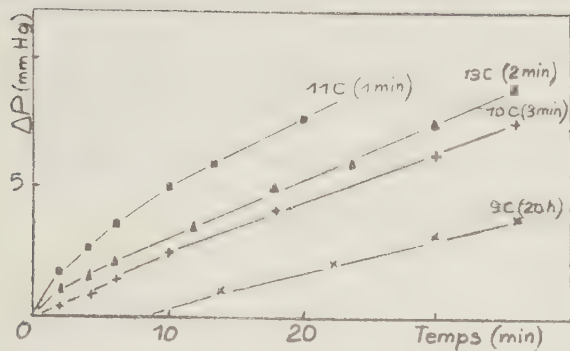
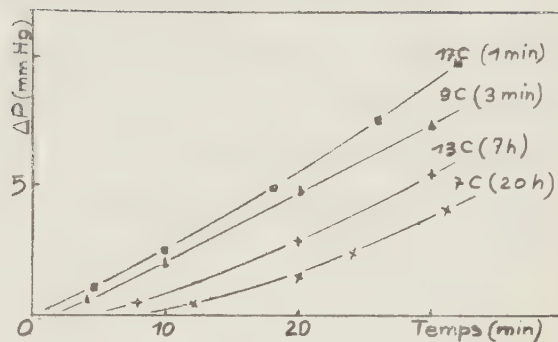


Fig. 15



INFLUENCE DU DEGAZAGE DU DEPOT

CARBONE EN DEBUT DE REACTION

(Sur chaque courbe sont indiqués le nombre de couches de dépôt et le temps de dégazage).

Fig. 14 - $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 504^\circ\text{C}$ $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

Fig. 15 - $s/v = 5,1 \text{ cm}^{-1}$ $T = 502^\circ\text{C}$ $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

B - INFLUENCE DU GAZ CHLORHYDRIQUE (ET DE L'AZOTE)

Dans toutes les manipulations faites pour cette étude, nous avons fixé la température à 509°C et la pression initiale de dichlorométhane à 54 mm Hg environ. Le gaz chlorhydrique que nous avons préparé au laboratoire (cf. Annexe I_A) est introduit dans le réacteur à la pression partielle désirée (comprise entre 50 et 150 mm Hg) et immédiatement après, CH_2Cl_2 est admis.

Des expériences ont été faites dans les trois cas suivants :

- 1) réacteur vide ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$)
- 2) réacteur avec remplissage ($s/v = 6,5 \text{ cm}^{-1}$)
- 3) réacteur avec remplissage ($s/v = 6,5 \text{ cm}^{-1}$) et parois recouvertes de carbone dégazé.

Les résultats sont sensiblement différents dans les trois cas envisagés.

1 - Dans le réacteur vide, HCl a une influence accélératrice sur la réaction, mais l'effet observé augmente peu quand la pression de HCl initialement introduit passe de 50 à 150 mm Hg ; l'addition d'azote a aussi un effet accélérateur, mais celui-ci est moins important (fig. 16).

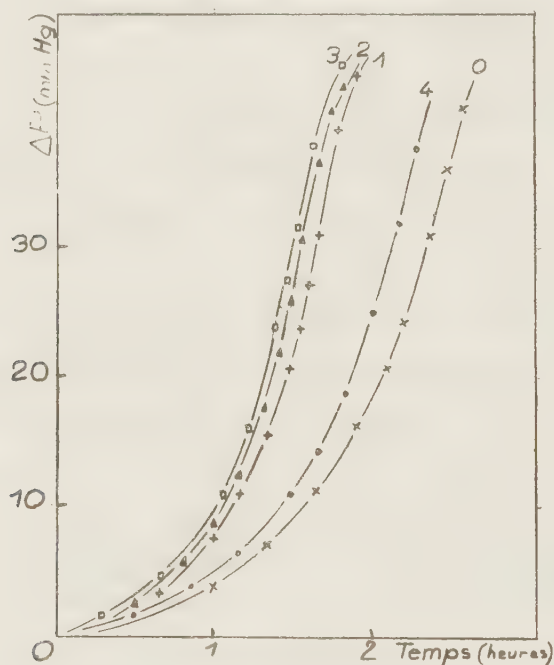


Fig. 16 - INFLUENCE DU GAZ CHLORHYDRIQUE (ET DE L'AZOTE)

courbe

0		0	$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$
1	$P_{\text{O}} \text{HCl}$	54	$T = 509^{\circ}\text{C}$
2	(mm Hg)	103	
3		149	$P_{\text{O}} \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 54 \text{ mm Hg}$
4	$P_{\text{O}} \text{N}_2$	100	
	(mm Hg)		

2 - Dans le réacteur avec remplissage, l'addition de HCl, dans les mêmes proportions que précédemment, n'a pas grande influence sur la vitesse de pyrolyse de CH_2Cl_2 ; une addition de 150 mm Hg d'azote est également sans influence notable.

3 - Dans le réacteur précédent, mais dont les parois ont été préalablement recouvertes de carbone dégazé, l'addition de HCl accélère la réaction et l'effet observé augmente progressivement entre 0 et 150 mm Hg de HCl (fig. 17).

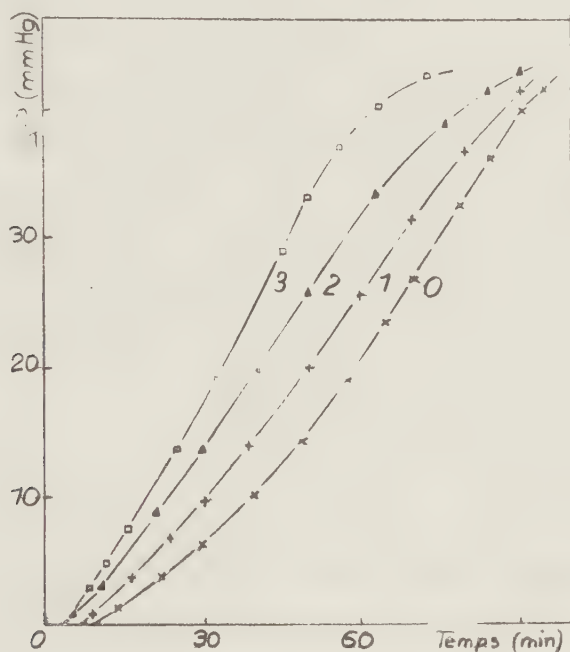


Fig. 17 - INFLUENCE DU GAZ CHLORHYDRIQUE

courbe	P_{HCl} (mm Hg)	$s/v = 6,5 \text{ cm}^{-1}$
0	0	dépôt de carbone dégazé
1	53	$T = 509^\circ\text{C}$
2	100	$P_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 54 \text{ mm Hg}$
3	154	

C - INFLUENCE DES PRODUITS "SECONDAIRES" LEGERS (ET DU PROPYLENE)

Le mode opératoire a été différent de celui suivi pour des additions systématiques de gaz chlorhydrique. En effet, la pyrolyse du chloroforme et celle du trichloréthylène étant très rapides vers 500°C , il n'était pas possible d'introduire ces substances dans le réacteur avant le dichlorométhane. Nous avons donc fait des mélanges préalables.

Nous avons ajouté des quantités de produits "secondaires" légers voisines de celles trouvées dans une pyrolyse normale lorsque la vitesse est maximum. Comme nous l'avons vu, ces quantités sont inférieures à 1 mm Hg pour le chloroforme et le trichloréthylène et de l'ordre de 3 mm Hg pour le chlorure de méthyle.

Dans toutes les expériences qui suivent, nous avons opéré à 498°C , à une pression initiale de CH_2Cl_2 de 155 mm Hg. Les quantités de produits initialement introduites sont toujours données en mm Hg.

1 - Influence du trichloréthylène

D'une manière générale, l'addition d'une petite quantité de trichloréthylène accélère fortement la pyrolyse du dichlorométhane et l'effet accélérateur observé est d'autant plus important que la quantité de trichloréthylène ajoutée est plus grande (fig. 18).

On note qu'au cours d'une expérience en présence de trichloréthylène, la réaction démarre rapidement, la vitesse décroît ensuite, puis elle augmente et passe par un maximum.

L'addition de C_2HCl_3 diminue fortement la période d'induction et augmente un peu la vitesse maximum.

Nous donnons dans le tableau 3 les valeurs de la vitesse initiale V_0 ; de la vitesse maximum V_M et de la période d'induction t_0 pour des additions initiales croissantes de C_2HCl_3 .

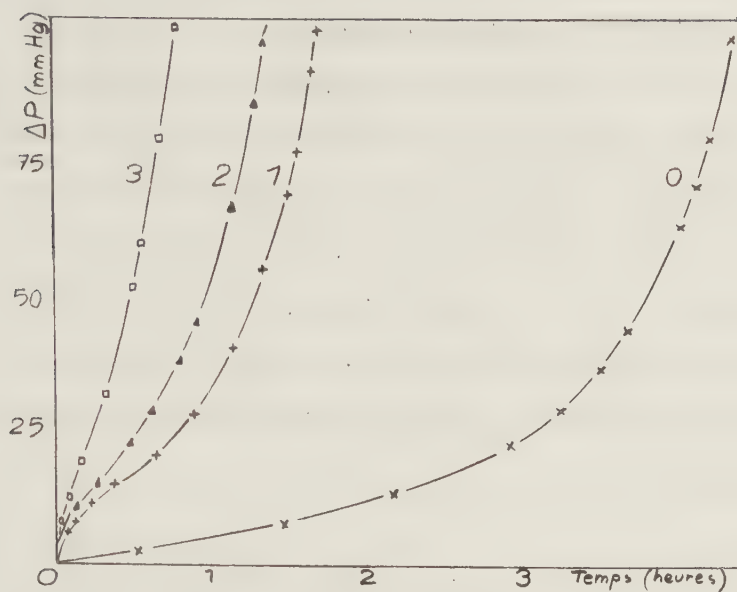


Fig. 18 - INFLUENCE DU TRICHLORETHYLENE

courbe : 0 1 2 3 $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 498^\circ\text{C}$

$P_{\text{oC}_2\text{HCl}_3}$ (mm Hg) : 0 0,7 0,85 1,45 $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

Tableau 3

C_2HCl_3 introduit (mm Hg)	V_o (mm Hg/min)	V_M (mm Hg/min)	t_o (min)
0	0	2,25	250
0,70	1	2,75	100
0,85	1,5	3	80
1,10	2	3	55
1,45	3	3,75	40
1,65	5	5	25

On note que la vitesse maximum de la réaction augmente avec la pression partielle de C_2HCl_3 initialement ajouté.

D'autre part, on remarque qu'il faut ajouter 1,1 mm Hg de C_2HCl_3 , soit environ le double de la quantité maximum formée au cours d'une réaction normale, pour que la vitesse initiale soit voisine de la vitesse maximum d'une manipulation sans addition de C_2HCl_3 . Si l'on tient compte, en outre, du fait que la pression partielle de CH_2Cl_2 (initialement égale à 155 mm Hg) n'est plus que de 50 mm Hg environ lorsque la vitesse est maximum, on peut conclure de ces résultats que C_2HCl_3 n'est certainement pas le seul auto-accélérateur de la réaction.

Connaissant l'influence de C_2HCl_3 sur la cinétique globale de la réaction, il nous a paru intéressant d'étudier aussi son effet sur l'apparition des produits "secondaires" légers de pyrolyse de CH_2Cl_2 .

Si l'on ajoute au dichlorométhane une quantité de trichloréthylène supérieure à la quantité maximum formée au cours d'une pyrolyse normale, on observe les faits suivants (fig. 19 et 20 A).

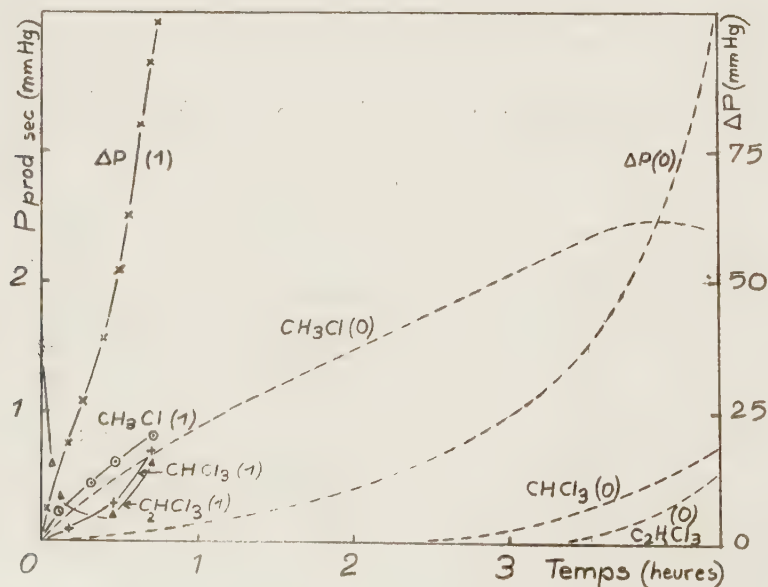


Fig. 19 - INFLUENCE DU TRICHLORETHYLENE

$s/v = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 498^\circ\text{C}$ $P_{oCH_2Cl_2} = 155 \text{ mm Hg}$
 courbes (0) : sans addition

- La pression partielle du trichloréthylène commence par décroître rapidement, celui qui est introduit étant, en quelque sorte, consommé ; puis C_2HCl_3 réapparaît comme au cours d'une pyrolyse normale, mais avec une pression maximum supérieure.
- La pression partielle du chloroforme augmente quasi-immédiatement, pour passer par un maximum égal à celui d'une réaction ordinaire.
- La vitesse de formation du chlorure de méthyle est pratiquement inchangée au début, mais sa pression partielle maximum diminue.

Si l'on ajoute au dichlorométhane des quantités de plus en plus grandes de trichloréthylène, jusqu'à 1,6 mm Hg, on constate (fig. 20 A) qu'à l'accroissement de la vitesse maximum correspondent simultanément :

- un accroissement de la pression partielle maximum de C_2HCl_3 ,
- une pression partielle maximum de $CHCl_3$ inchangée,
- une diminution de la pression partielle maximum de CH_3Cl .

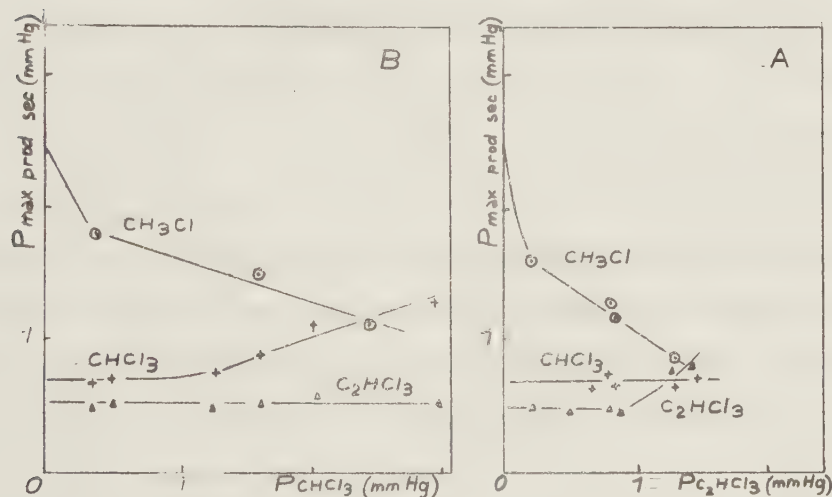


Fig. 20 - VARIATION DES PRESSIONS PARTIELLES MAX DES PRODUITS "SECONDAIRES" LEGERS EN FONCTION DE LA QUANTITE DE C_2HCl_3 (A) OU DE $CHCl_3$ (B) AJOUTEE.

$$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1} \quad T = 498^\circ\text{C} \quad P_{oCH_2Cl_2} = 155 \text{ mm Hg}$$

2 - Influence du chloroforme

L'addition d'une petite quantité de chloroforme accélère également la réaction et l'effet accélérateur est d'autant plus important que la quantité de chloroforme ajoutée est plus grande (fig. 21).

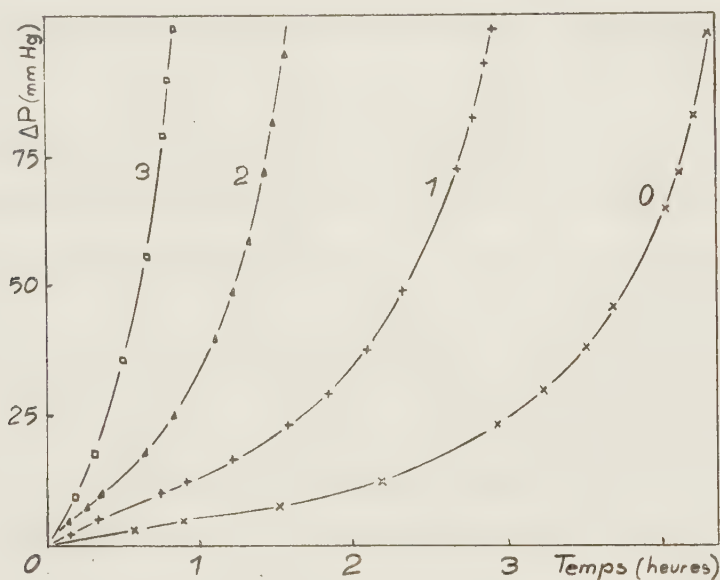


Fig. 21 - INFLUENCE DU CHLOROFORME

courbe :	0	1	2	3	$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$	$T = 498^\circ \text{C}$
P_{oCHCl_3} (mm Hg) :	0	0,5	1,65	2,5	$P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$	

Comme avec le trichloréthylène, il semble qu'au cours d'une expérience en présence de chloroforme, la vitesse décroisse un peu avant d'augmenter et de passer par un maximum ; mais la décroissance de la vitesse est beaucoup moins nette que dans le cas du trichloréthylène.

La période d'induction est fortement diminuée et la vitesse maximum légèrement augmentée par addition de chloroforme, comme c'était déjà le cas par addition de trichloréthylène.

Le tableau 4 donne les valeurs de la vitesse initiale V_o , de la vitesse maximum V_M et de la période d'induction t_o pour des additions initiales croissantes de chloroforme.

Tableau 4

CHCl_3 introduit (mm Hg)	V_o (mm Hg/min)	V_M (mm Hg/min)	t_o (min)
0	0	2,25	250
0,50	0,20	2,25	170
1,65	0,40	3,25	90
2	0,50	3,75	75
3	0,75	4,50	50
4	1	6	40

On note que la vitesse maximum de la réaction augmente avec la quantité de chloroforme initialement introduite.

On remarque d'autre part qu'en ajoutant 4 mm Hg de chloroforme au dichlorométhane, soit 6 fois la quantité maximum formée au cours d'une pyrolyse normale, la vitesse initiale de la réaction est seulement égale à la moitié à peine de la vitesse maximum d'une manipulation sans addition de CHCl_3 , bien qu'au moment où cette vitesse maximum est atteinte, les $2/3$ environ de CH_2Cl_2 sont consommés. A eux seuls, ces résultats indiquent que CHCl_3 n'est pas le seul responsable de l'allure auto-accélérée de la réaction. Effectivement, nous avons montré précédemment que C_2HCl_3 est aussi un auto-accélérateur.

La confrontation des tableaux 3 et 4 montre que le trichloréthylène est un accélérateur plus puissant que le chloroforme.

Connaissant l'influence du chloroforme sur la cinétique globale de la réaction, il nous a paru également intéressant d'étudier son effet sur l'apparition des produits "secondaires" légers de pyrolyse de CH_2Cl_2 .

Si l'on ajoute au dichlorométhane une quantité de chloroforme supérieure à la quantité maximum formée au cours d'une réaction normale, on constate (fig. 22 et 20 B) que :

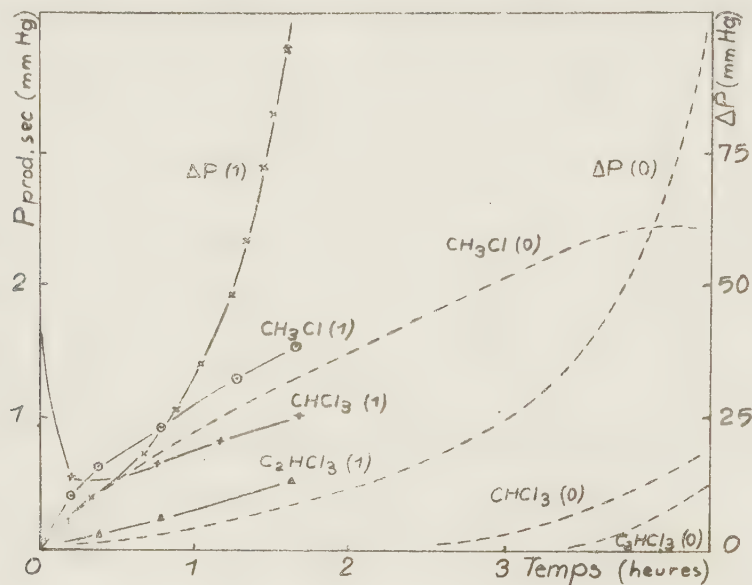


Fig. 22 - INFLUENCE DU CHLOROFORME

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 498^\circ\text{C}$ $P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

courbes (0) : sans addition

" (1) : addition de 1,65 mm Hg de CHCl_3

- la pression partielle de CHCl_3 diminue tout d'abord rapidement , puis augmente lentement et passe par un maximum supérieur à celui d'une pyrolyse normale ;
- la pression partielle de C_2HCl_3 augmente quasi-immédiatement, puis passe par un maximum à peu près égal à celui d'une réaction ordinaire ;
- la vitesse de formation de CH_3Cl est peu modifiée au début, mais sa pression partielle maximum diminue.

Si l'on ajoute au dichlorométhane des quantités de plus en plus grandes de chloroforme jusqu'à 4 mm Hg, on constate (fig. 20 B) qu'à l'accroissement de la vitesse maximum correspondent simultanément :

- un accroissement de la pression partielle maximum de CHCl_3 ,
- une pression partielle maximum de C_2HCl_3 inchangée,
- une diminution de la pression partielle maximum de CH_3Cl .

3 - Influence du chlorure de méthyle

L'addition d'une petite quantité de chlorure de méthyle inhibe un peu la pyrolyse du dichlorométhane. La période d'induction augmente avec la quantité de CH_3Cl ajoutée et la vitesse maximum diminue (fig. 23).

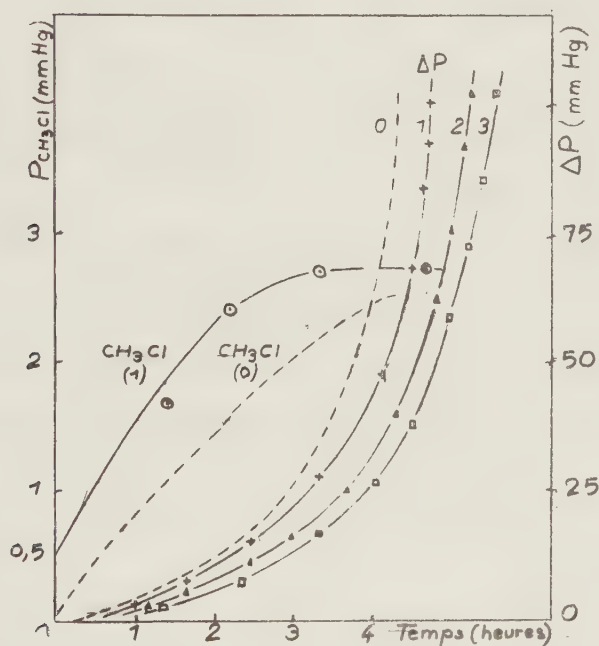


Fig. 23 - INFLUENCE DU CHLORURE DE METHYLE

courbes : 0 1 2 3 $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 498^\circ\text{C}$

$P_{\text{OCH}_3\text{Cl}}$ (mm Hg) : 0 0,5 1,5 3

$P_{\text{OCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

Nous donnons dans le tableau 5 les valeurs de la vitesse maximum V_M et de la période d'induction t_0 pour des additions initiales croissantes de CH_3Cl .

Tableau 5

CH_3Cl introduit (mm Hg)	V_M (mm Hg/min)	t_0 (heures et min)
0	2,45	4 10
0,50	2	4 40
0,90	1,55	5
2	1,55	5 10
3	1,35	5 30

Comme pour le trichloréthylène et le chloroforme, nous avons étudié l'influence du chlorure de méthyle sur la cinétique de formation des produits "secondaires" légers de la réaction.

La vitesse d'apparition du chlorure de méthyle est peu affectée lorsqu'on fait une addition initiale de ce produit (fig. 23).

Lorsqu'on fait une addition de CH_3Cl , la pression partielle maximum de celui-ci augmente, celle du chloroforme varie peu et celle du trichloréthylène diminue.

4 - Influence du propylène

L'expérience nous ayant montré que le chlorure de méthyle ralentit un peu la pyrolyse du dichlorométhane, il était logique d'essayer si le propylène, inhibiteur classique de réactions en chaînes, a, lui aussi, une influence.

La pyrolyse d'un mélange de CH_2Cl_2 (155 mm Hg) et de propylène (3,5 mm Hg) montre que ce dernier inhibe considérablement la réaction à 505°C : la période d'induction est multipliée par 6 environ et la vitesse maximum diminue à peu près de moitié (fig. 24, courbes 0 et 2).

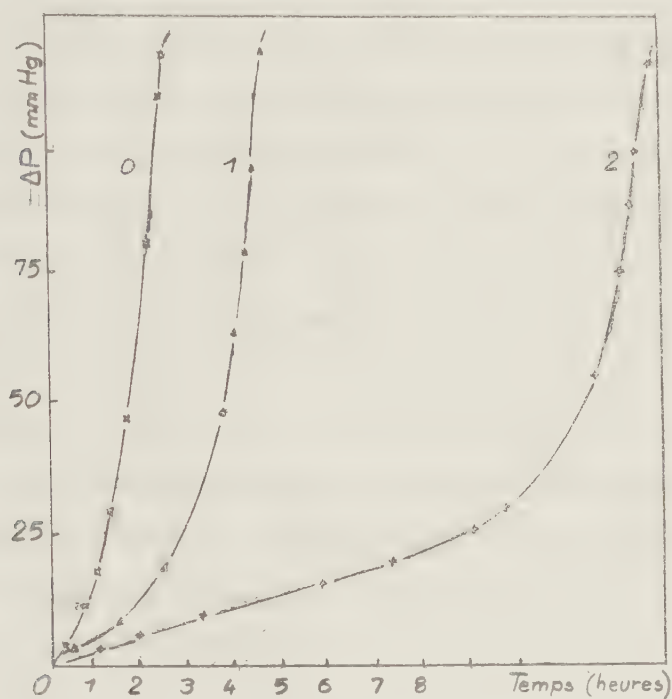


Fig. 24 - INFLUENCE DU PROPYLENE

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 505^\circ\text{C}$ $P_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

courbe 0 : sans addition

" 1 : en présence de C_3H_6 "adsorbé"

" 2 : addition de 3,5 mm Hg de C_3H_6

Remarques

1 - Rappelons que nous avons décelé la présence de traces de méthane et de 1-1 dichloréthylène parmi les produits de pyrolyse de CH_2Cl_2 . Nous avons constaté que l'addition de l'une ou l'autre de ces substances (moins de 0,5 %) au dichlorométhane n'affecte pas la vitesse de décomposition de ce dernier.

2 - Etant donnés les effets de parois constatés dans la pyrolyse normale de CH_2Cl_2 (en particulier l'accélération de la réaction par accroissement de l'étendue des parois en silice nue), nous nous sommes demandé si les inhibiteurs (CH_3Cl et propylène) n'agissent pas en modifiant l'état des parois.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons effectué les expériences suivantes. On introduit dans le réacteur une pression de l'ordre de 150 mm Hg d'un inhibiteur, qu'on laisse séjourner durant quelques minutes *, avant de pomper pendant un temps égal (la pression dans le réacteur devient alors de l'ordre de 10^{-3} mm Hg) ; puis on introduit immédiatement une pression de 155 mm Hg de CH_2Cl_2 .

On constate alors que :

- le séjour de propylène dans le réacteur a un effet inhibiteur sur la réaction : la période d'induction est supérieure à celle d'une pyrolyse normale ; elle reste néanmoins très inférieure à celle obtenue lors de l'addition de 3,5 mm Hg de propylène (fig. 2.) ;
- le traitement du réacteur au chlorure de méthyle donne un résultat semblable.

* CH_3Cl et C_3H_6 ne se décomposent pas appréciablement pendant leur court séjour dans le réacteur, leur pyrolyse étant beaucoup plus lente vers 500°C que celle de CH_2Cl_2 .

En résumé, l'étude expérimentale (par la méthode statique) de l'influence des produits de réaction (ainsi que de l'azote et du propylène) sur la cinétique de pyrolyse du dichlorométhane (vers 500°C et dans des réacteurs en silice) nous a permis de mettre en évidence essentiellement les faits suivants.

Le dépôt préalable, sur les parois du réacteur, de carbone dégazé diminue l'effet accélérateur des parois en silice nue sur la pyrolyse du dichlorométhane et sur la formation du chlorure de méthyle et du chloroforme. Par ailleurs, la décomposition thermique du dichlorométhane est tout d'abord plus rapide lorsqu'on part de parois recouvertes d'un dépôt carboné non dégazé * au lieu de carbone dégazé ; par contre, l'état de dégazage initial du dépôt carboné n'a pas d'influence sur la vitesse maximum de la réaction.

Un accroissement de la pression totale, par addition d'une quantité notable de gaz chlorhydrique ou d'azote, accélère généralement un peu la pyrolyse du dichlorométhane.

Parmi les substances intermédiaires les plus légères (en C_1 et C_2) de la réaction, le chloroforme et le trichloréthylène sont des accélérateurs de la pyrolyse du dichlorométhane : la "période d'induction" est fortement diminuée et la vitesse maximum légèrement augmentée par addition d'une petite quantité de chloroforme ou de trichloréthylène.

Au contraire, le chlorure de méthyle ralentit un peu la pyrolyse du dichlorométhane.

L'addition d'une petite quantité de propylène inhibe considérablement la réaction.

Enfin, le séjour préalable de chlorure de méthyle ou de propylène dans un réacteur, avant d'y effectuer une expérience, a également un effet inhibiteur sur la pyrolyse du dichlorométhane.

* obtenu en arrêtant l'expérience précédente à un avancement moyen et constitué (cf. 1ère partie) des substances intermédiaires lourdes de la réaction.

Troisième Partie

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MECANISME

DE HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM (1959)

Rappelons qu'en juin 1959, nous avons présenté ⁽³⁾₍₁₁₎ les premiers résultats que nous avons acquis à propos de la pyrolyse du dichlorométhane. Les faits observés nous avaient conduit à penser que l'allure auto-accélérée de la réaction est due, en partie au moins, à la formation de petites quantités d'accélérateurs (CHCl_3 et C_2HCl_3) et nous avons émis l'hypothèse que la pyrolyse du dichlorométhane implique la participation d'un mécanisme en chaînes, dont certains processus sont hétérogènes.

A la suite de ce travail, nous avons eu connaissance d'une publication (en 1959 également) de HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM ⁽⁴⁾₍₁₁₎ sur le même sujet, ce qui nous a amené à résumer notre point de vue dans une Note ⁽⁵⁾₍₁₁₎ en 1961.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'analyser le travail de H., N. et W., de comparer leurs observations aux nôtres et de discuter le mécanisme proposé par ces auteurs.

* en abrégé : H., N. et W.

A - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE H. , N. et W.

1 - H. , N. et W. ont tout d'abord étudié la pyrolyse du dichlorométhane à l'aide de la méthode statique manométrique, vers 530°C , dans des récipients en silice.

La surface nue en silice du réacteur accélère cette décomposition. Mais la vitesse de réaction diminue d'une expérience à la suivante, puis tend vers une valeur reproductible après quelques manipulations, si, avant une expérience, on ne brûle pas le dépôt de carbone formé lors de la manipulation précédente.

H. , N. et W. ont alors essentiellement étudié la réaction dans des récipients dont les parois étaient recouvertes d'un dépôt de carbone, ce qui, rappelons le, n'était pas le cas, à l'instant initial, dans nos propres expériences. En fin de réaction, l'augmentation de pression est voisine de 100 %, en accord avec l'équation stœchiométrique globale :



La réaction a une allure auto-accélérée : sa vitesse, initialement très faible, augmente, passe par un maximum, puis décroît.

Lorsqu'on diminue le diamètre du réacteur (cylindrique), la vitesse maximum diminue et est atteinte à un avancement de plus en plus petit ; pour un diamètre voisin de 5 mm, la réaction est inhibée quasi-complètement.

Un accroissement de la pression totale par addition d'un excès d'azote ou de gaz chlorhydrique accélère la réaction.

Il a été montré aussi, que l'addition de petites quantités de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ accélère la pyrolyse du dichlorométhane vers 530°C (fig. 25 A).

2 - Dans le but d'analyser les produits "secondaires" de la réaction, H. , N. et W. ont ensuite décomposé du dichlorométhane en dynamique, dans des tubes en silice, mais vers $600 - 650^{\circ}\text{C}$.

Comme en statique, la réaction est catalysée par la surface propre en silice des réacteurs, mais sa vitesse tend vers une valeur plus faible et reproductible au fur et à mesure que la paroi est recouverte de carbone.

Par chromatographie gazeuse, H., N. et W. ont mis en évidence la formation de petites quantités de CH_3Cl , C_2HCl_3 , $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ et CHCl_3 et probablement de traces de CCl_4 , $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ et C_2Cl_4 ; ces auteurs pensent ainsi avoir analysé tous les produits "secondaires" de réaction de point d'ébullition inférieur à 200°C . Enfin, un produit à haut point d'ébullition se dépose à la sortie du réacteur.

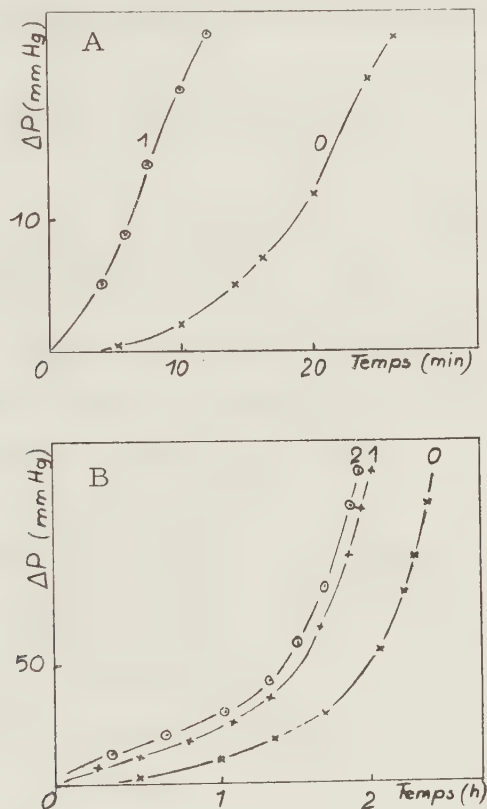


Fig. 25 - INFLUENCE DU 1,2 DICHLORETHYLENE

A - D'APRES H., N. et W. (11) p. 184

réacteur ($\phi = 34 \text{ mm}$) en silice recouverte de C

courbe	$P_{\text{oC}_2\text{H}_2\text{Cl}_2}$ (mm Hg)	$T = 533^\circ \text{C}$
0	0	
1	0,5	$P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 50 \text{ mm Hg}$

B - PRESENT TRAVAIL

$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ $T = 504^\circ \text{C}$

$P_{\text{oCH}_2\text{Cl}_2} = 155 \text{ mm Hg}$

courbe	$P_{\text{oC}_2\text{H}_2\text{Cl}_2}$ (mm Hg)	
0	0	silice
1	1,7	
2	1,7	silice recouverte de C

B - COMPARAISON DES OBSERVATIONS DE H. , N. et W. AVEC NOS PROPRES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1 - Les observations faites par H. , N. et W. en étudiant la pyrolyse de CH_2Cl_2 , vers 530°C , par la méthode statique, sont compatibles avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, vers 500°C , à l'aide de la méthode statique également. Dans les deux cas, on note, en particulier, les faits suivants :

- a - en fin de réaction, CH_2Cl_2 est transformé essentiellement en $\text{C} + 2 \text{HCl}$;
- b - une paroi nue en silice accélère la réaction ;
- c - la décomposition de CH_2Cl_2 a une allure auto-accélérée, puis sa vitesse passe par un maximum et, enfin, décroît ;
- d - si on augmente l'étendue des parois (recouvertes de carbone) la vitesse maximum décroît et est atteinte pour un avancement de plus en plus petit ;
- e - un accroissement de la pression totale (par addition d'une quantité notable d'azote ou de HCl) accélère généralement la réaction ;
- f - en outre, nous avons vérifié que l'addition de petites quantités de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ accélère la décomposition de CH_2Cl_2 (fig. 25 B).

2 - En ce qui concerne la nature des produits "secondaires" de la réaction, nous avons mis en évidence, comme H. , N. et W. , la formation de petites quantités de CH_3Cl , CHCl_3 , C_2HCl_3 et d'un dépôt à la sortie du réacteur. Par contre, nous n'avons pas trouvé les petites quantités de $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$, ni les traces de CCl_4 et $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ annoncées par H. N. et W. Il convient toutefois de remarquer que nos résultats analytiques concernent des expériences effectuées vers 500°C (en statique), alors que ceux de H. , N. et W. sont relatifs à des études faites à plus haute température, vers $600 - 650^\circ\text{C}$ (en dynamique).

3 - Enfin, dans notre étude par la méthode statique vers 500°C , nous avons mis en évidence divers faits nouveaux, en particulier les suivants :

a - entre l'état initial CH_2Cl_2 et l'état final $\text{C} + 2 \text{HCl}$, il se forme intermédiairement des substances carbonées lourdes, qui contiennent des proportions notables et très voisines d'atomes Cl et d'atomes H et qui, en perdant progressivement du HCl, tendent à se transformer, en fin de réaction, en carbone pur ;

b - lorsqu'on fait le bilan en H et en Cl des produits "secondaires" légers (CH_3Cl , CHCl_3 et C_2HCl_3), on constate un net déficit en chlore compensé, en partie au moins, par le léger excès d'atomes Cl (par rapport aux atomes H) que nous avons observé dans l'ensemble des produits lourds de la réaction ;

c - de petites quantités de CHCl_3 ou de C_2HCl_3 accélèrent fortement la pyrolyse de CH_2Cl_2 ;

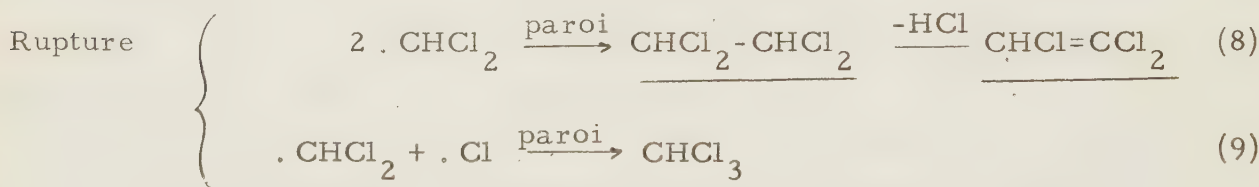
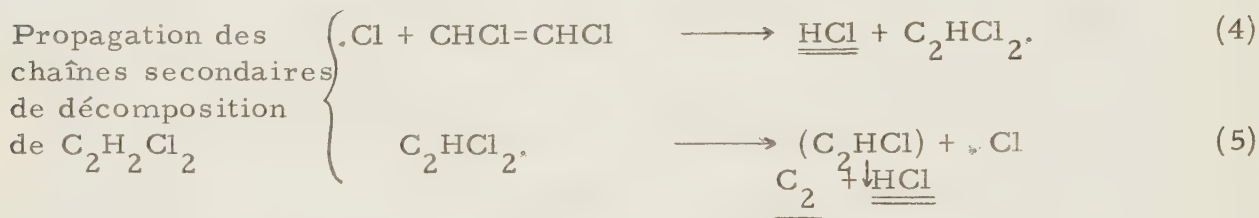
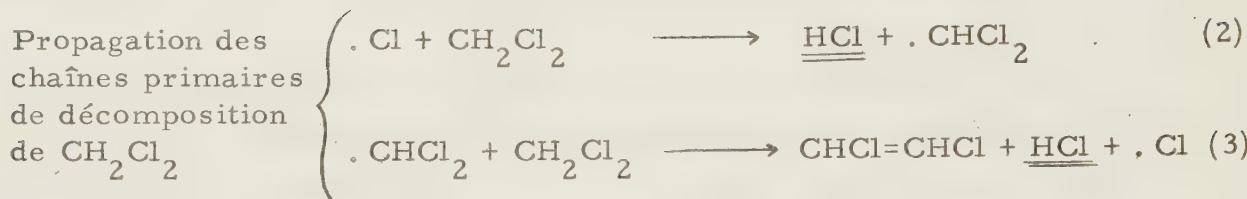
d - la décomposition thermique de CH_2Cl_2 est plus rapide lorsque les parois du réacteur sont recouvertes d'un "dépôt carboné non dégazé" (produits lourds intermédiaires de réaction) que lorsqu'elles sont tapissées de "carbone dégazé" (carbone quasiment pur) ;

e - la réaction est inhibée légèrement par CH_3Cl , considérablement par le propylène.

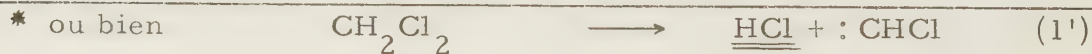
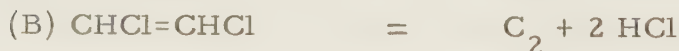
C - LE MECANISME DE H., N. et W

1 - H., N. et W. pensent pouvoir conclure de leurs résultats expérimentaux que $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ est un intermédiaire de la réaction de pyrolyse du dichlorométhane et que celle-ci relève d'un mécanisme en chaînes à ramification dégénérée due précisément à $\text{CHCl}=\text{CHCl}$.

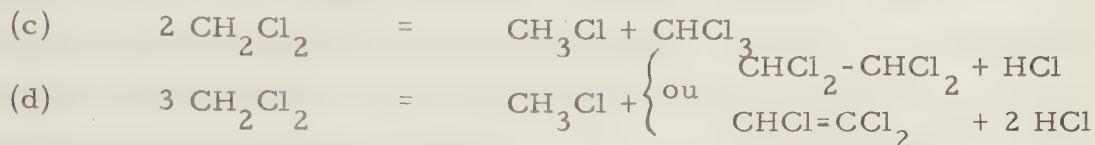
Ces auteurs ont alors proposé le mécanisme suivant.



En supposant que $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ est le produit moléculaire intermédiaire de la réaction de pyrolyse du dichlorométhane, H., N. et W. admettent, somme toute, que cette réaction peut être essentiellement représentée, du point de vue analytique, par les deux équations stoechiométriques principales et successives :



Le mécanisme de H. , N. et W. implique en outre les équations stœchiométriques "secondaires" :



2 - Certes, le schéma cinétique de H. , N. et W. est compatible avec divers faits expérimentaux, en particulier les suivants.

a - Il rend compte de l'équation stœchiométrique globale :

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{C} + 2 \text{ HCl}$ et de l'apparition de petites quantités des produits "secondaires" légers suivants : CH_3Cl , CHCl_3 , C_2HCl_3 .

b - Du fait qu'il est du type "mécanisme en chaînes à ramification dégénérée", le schéma de H. , N. et W. est compatible avec une allure auto-accélérée de la réaction à son début.

c - Comme il suppose que la rupture des chaînes a lieu à la paroi, le mécanisme de H. , N. et W. rend compte de la décroissance de la vitesse maximum lorsqu'on augmente l'importance de la paroi (recouverte de carbone) et de l'accélération de la réaction par accroissement de la pression totale (par addition de N_2 ou de HCl).

d - Le schéma de H. , N. et W. est compatible avec l'effet accélérateur de $\text{CHCl} = \text{CHCl}$.

3 - Mais le mécanisme de H. , N. et W. ne tient ou ne rend pas compte de divers autres faits expérimentaux, en particulier de plusieurs observations nouvelles que nous avons faites à propos de la pyrolyse de CH_2Cl_2 vers 500°C .

a - Le schéma de H. , N. et W. ne rend pas compte du fait que le dépôt solide qui apparaît sur les parois du réacteur n'est pas du carbone pur, mais est constitué de substances carbonées lourdes, qui contiennent des proportions notables et très voisines d'atomes Cl

et d'atomes H et qui, en perdant progressivement du HCl, tendent à se transformer, en fin de réaction, en carbone pur. De plus, nous avons montré que la décomposition thermique du dichlorométhane est plus rapide lorsque les parois du réacteur sont recouvertes d'un dépôt de ces produits lourds intermédiaires ("dépôt carboné non dégazé") que lorsqu'elles sont tapissées de carbone quasiment pur ("carbone dégazé").

b - Le mécanisme de H. , N. et W. ne permet pas d'expliquer le déficit en Cl que nous avons observé en faisant le bilan en H et en Cl des produits "secondaires" légers (CH_3Cl , CHCl_3 et C_2HCl_3) de pyrolyse du dichlorométhane vers 500°C .

c - Le schéma cinétique de H. , N. et W. néglige un autre fait que nous avons mis en évidence expérimentalement : CHCl_3 et C_2HCl_3 , qui apparaissent en petites quantités au cours de la décomposition du dichlorométhane, sont des accélérateurs de la réaction vers 500°C et contribuent, par suite, à lui donner une allure auto-accélérée.

d - Le mécanisme de H. N. et W. est fondé, en particulier, sur les deux observations suivantes de ces auteurs :

- de petites quantités de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ accélèrent la pyrolyse du dichlorométhane vers 530°C ; ce que nous avons vérifié vers 500°C ;
- il se formerait des traces de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ lors de la pyrolyse du dichlorométhane vers $600 - 650^\circ \text{C}$.

Or, en fait, le chromatogramme présenté par H. , N. et W. (P. 186) n'autorise guère à conclure avec certitude à la présence de traces de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ parmi les produits de pyrolyse du dichlorométhane vers $600 - 650^\circ \text{C}$.

Quant à nous, nous n'avons pas trouvé $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ parmi les produits de décomposition du dichlorométhane vers 500°C , bien que nous l'ayons recherché systématiquement.

On peut, en tout cas, affirmer que $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, s'il s'en forme, apparaît en concentration bien inférieure à celles de CHCl_3 et de C_2HCl_3 . Or, à même concentration, ces deux derniers corps sont des accélérateurs plus puissants que $\text{CHCl}=\text{CHCl}$. Le facteur auto-accélérateur éventuel dû à $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ est donc certainement négligeable devant ceux qui sont causés par CHCl_3 et C_2HCl_3 .

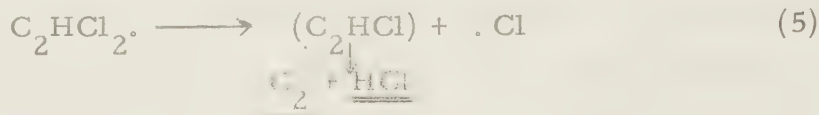
D'ailleurs, si l'allure auto-accélérée de la pyrolyse de CH_2Cl_2 vers 500°C était due uniquement à l'apparition de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, la vitesse initiale V_0 de décomposition de CH_2Cl_2 (155 mm Hg) en présence de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (1,7 mm Hg) devrait être bien supérieure à la vitesse maximum V_M observée au cours d'une expérience de pyrolyse normale de CH_2Cl_2 en partant de la même pression initiale (155 mm Hg). En effet, quand cette vitesse maximum est atteinte, la pression partielle de CH_2Cl_2 est seulement d'environ 50 mm Hg et celle de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ est certainement inférieure à 0,1 mm Hg. Or l'expérience montre (cf. fig. 25 B) que la vitesse initiale V_0 précitée est, au contraire, très nettement inférieure à la vitesse maximum V_M . Ce fait ressort également des propres expériences de H., N. et W. sur l'effet accélérateur de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ à 533°C (cf. fig. 25 A).

Il paraît donc exclu que $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ soit l'intermédiaire responsable de l'allure auto-accélérée de la pyrolyse de CH_2Cl_2 .

4 - Il convient aussi de noter que certains processus écrits par H. N. et W. paraissent peu probables. C'est le cas, en particulier, pour les processus :



et pour le processus qui donnerait naissance à du carbone (C_2 ?) :

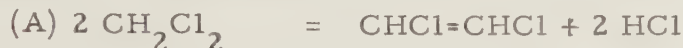


Notons enfin que le mécanisme de H., N. et W. ne précise pas comment disparaît le radical CH_2Cl . né dans le processus d'initiation des chaînes.

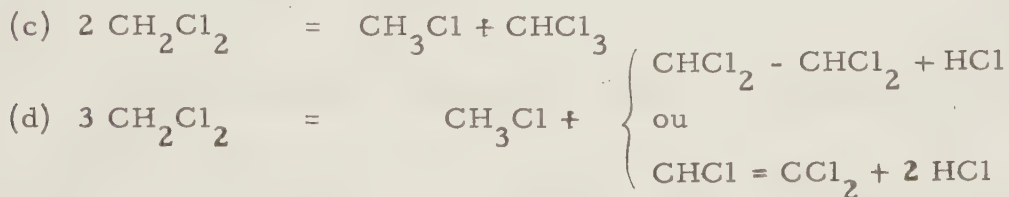
En résumé, bien qu'il soit compatible avec certaines observations, le mécanisme de H., N. et W. ne rend pas compte de multiples faits expérimentaux relatifs à la pyrolyse du dichlorométhane vers $500^\circ C$. De plus, plusieurs processus de ce schéma paraissent peu probables. Il est donc vraisemblable que le mécanisme, complexe, de décomposition thermique du dichlorométhane est notablement différent de celui proposé par HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM en 1959.

NOUVEL ESSAI D'INTERPRETATION
DE LA PYROLYSE DU DICHLOROMETHANE

Comme nous l'avons vu dans la troisième partie de ce travail, le mécanisme de H., N. et W. revient à supposer que la pyrolyse du dichlorométhane peut être représentée analytiquement par les deux équations stoechiométriques principales et successives * :



et par les équations stoechiométriques "secondaires" * :

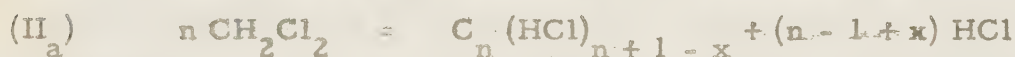
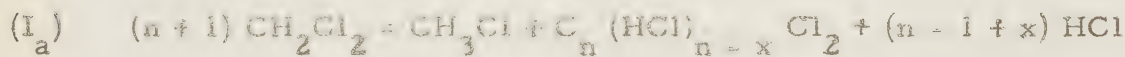


Mais nous avons montré que cette représentation analytique n'est pas compatible avec plusieurs faits expérimentaux que nous avons observés lors de la pyrolyse de CH_2Cl_2 vers 500°C . Rappelons en effet que :

* Nous avons vérifié (cf. Annexe II) que ces réactions sont thermodynamiquement possibles.

- a) nous n'avons pas trouvé $\text{CHCl}-\text{CHCl}$ ni $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ parmi les produits de décomposition du dichlorométhane vers 500°C ;
- b) le dépôt solide qui apparaît sur les parois du réacteur n'est pas du carbone pur (C_2), mais il est constitué de substances carbonées lourdes, qui contiennent des proportions notables et très voisines d'atomes Cl et d'atomes H et qui, en perdant progressivement du HCl, tendent à se transformer, en fin de réaction, en carbone pur ;
- c) en faisant le bilan en H et en Cl des produits "secondaires" légers (CH_3Cl , CHCl_3 et C_2HCl_3), nous avons constaté un déficit en chlore, compensé, en partie au moins, par le léger excès de Cl (par rapport à H) que nous avons observé dans l'ensemble des produits lourds de la réaction.

Nous pensons que la réaction thermique de CH_2Cl_2 vers 500°C , qui conduit finalement à $\text{C} + 2 \text{HCl}$, est beaucoup mieux représentée pendant ses stades primaires et moyens par des équations stoechiométriques des deux types suivants :



Autrement dit, nous pensons que les produits moléculaires primaires de la réaction sont, en outre de CH_3Cl , des produits de polycondensation, plus ou moins lourds, de formules générales $\text{C}_n(\text{HCl})_n \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n(\text{HCl})_{n+1}$, qui, en perdant progressivement des molécules HCl, donnent des substances intermédiaires de formules générales $\text{C}_n(\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n(\text{HCl})_{n+1-x}$.

Parmi les corps les plus légers de formule $\text{C}_n(\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$, on note en particulier :

pour $n = 1$ et $x = 0$: CHCl_3 (chloroforme)

pour $n = 2$ et $x = 1$: C_2HCl_3 (trichloréthylène)

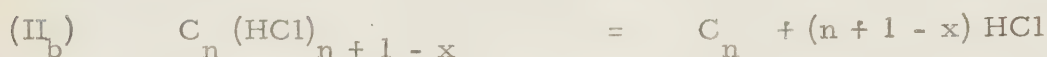
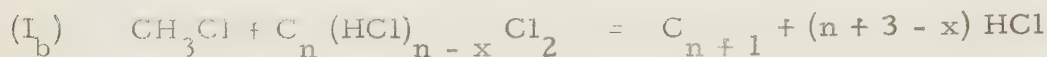
et, parmi ceux de formule $C_n (HCl)_{n+1-x}$:

pour $n = 2$ et $x = 1$: $C_2H_2Cl_2$ (dichloré

Mais, à côté de ces corps légers, il se formerait intermédiaire-ment beaucoup d'autres substances plus lourdes ($n > 2$) de formules générales $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ et $C_n (HCl)_{n+1-x}$, tout spécialement pendant les premiers stades de la réaction.

Une telle représentation permet déjà de rendre compte de la formation de quantités importantes de HCl , de petites quantités de CH_3Cl , de $CHCl_3$ et de C_2HCl_3 et de traces de $CCl_2=CH_2$. Elle explique également qu'on trouve qu'à un instant donné, le nombre de molécules CH_3Cl apparues est bien inférieur au nombre de molécules CH_2Cl_2 décomposées et au nombre de molécules HCl formées. Par ailleurs, chaque fois qu'il se formerait une molécule CH_3Cl , il apparaîtrait soit une molécule $CHCl_3$, soit une molécule C_2HCl_3 ,, soit une molécule plus lourde de formule générale $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$. Or nous avons effectivement trouvé expérimentalement que la somme des concentrations en $CHCl_3$ et en C_2HCl_3 est inférieure à celle de CH_3Cl , ce qui est en accord avec l'hypothèse qu'il se forme d'autres molécules plus lourdes ($n > 2$) de formule générale $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$, que nous ne pouvions pas mettre en évidence, dans nos conditions opératoires, par chromatographie gazeuse, pas plus d'ailleurs que les molécules $C_n (HCl)_{n+1-x}$ (pour $n > 2$). Nous pensons qu'en particulier, les produits lourds extractibles à CCl_4 ou CS_2 et le dépôt carboné solide, qui apparaissent au cours de la réaction, sont constitués de macromolécules répondant à ces formules générales $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ et $C_n (HCl)_{n+1-x}$. Ceci permet de comprendre que la combustion de l'ensemble des produits lourds donne naissance, non seulement à CO et CO_2 , mais aussi à des quantités notables de HCl et à des traces de chlore. De plus, cette interprétation est compatible avec les spectres d'absorption, dans l'infra-rouge, des produits lourds solubles dans CCl_4 ou CS_2 .

A mesure que la réaction avance, les corps $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ et $C_n (HCl)_{n+1-x}$ perdraient de plus en plus de molécules HCl et, finale-
ment, ces substances intermédiaires et CH_3Cl tendraient à être transfor-
més intégralement en carbone et gaz chlorhydrique, selon les équations
stoechiométriques :



En fin de réaction, tout CH_2Cl_2 se retrouverait ainsi quasi-inté-
gralement à l'état de carbone et de gaz chlorhydrique, conformément à
l'équation stoechiométrique globale : $CH_2Cl_2 = C + 2 HCl$
qu'il serait donc préférable d'écrire :



Nous avons effectivement trouvé expérimentalement que la teneur
en HCl du dépôt carboné diminue à mesure que la réaction avance et qu'en
fin de réaction, il tend à ne plus contenir pratiquement ni HCl, ni chlore
en excès.

Notons aussi qu'il paraît plus plausible que le carbone apparaisse
à l'état de macromolécules qu'à l'état de molécules C_2 comme le suppose
le mécanisme de H., N. et W.

Enfin, certaines au moins des substances intermédiaires

$C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ ou $C_n (HCl)_{n+1-x}$ sont des auto-accélérateurs de
la pyrolyse de CH_2Cl_2 . Nous avons en effet montré que $CHCl_3$ et

C_2HCl_3 en particulier accélèrent fortement la réaction. Mais d'autres
substances intermédiaires plus lourdes répondant aux formules générales
précitées doivent également contribuer à donner à la réaction son allure
auto-accélérée. Rappelons d'ailleurs que lorsque les parois du réacteur

sont recouvertes d'un "dépôt carboné non dégazé" (obtenu en arrêtant l'expérience précédente à un avancement moyen), la pyrolyse du dichlorométhane est plus rapide que lorsque les parois sont tapissées de "carbone dégazé" (carbone quasiment pur) ; ce fait est maintenant compréhensible, si, comme nous le supposons, le dépôt carboné qui se forme est constitué de macromolécules $C_n(HCl)_{n-x}Cl_2$ et $C_n(HCl)_{n+1-x}$, dont certaines, au moins, sont des accélérateurs de la réaction.

Enfin, en pyrolysant CH_2Cl_2 pur (pression initiale = 155 mm Hg) à $510^\circ C$, on observe une vitesse maximum $V_M = 5$ mm Hg/min et, à cet instant, les pressions partielles de CH_2Cl_2 et des produits légers de réaction sont les suivantes :

Substance	Pression partielle (mm Hg)
CH_2Cl_2	51
HCl	194
CH_3Cl	2,5
$CHCl_3$	0,7
C_2HCl_3	0,55

Si l'on réalise artificiellement ce mélange et si on le pyrolyse, on observe alors (fig. 26) une vitesse initiale V_0 de décomposition de l'ordre de 1 mm Hg/min, donc très nettement inférieure à la vitesse maximum précitée (5 mm Hg/min). Ce fait indique clairement qu'au cours d'une pyrolyse normale de CH_2Cl_2 , il se forme d'autres auto-accélérateurs que $CHCl_3$ et C_2HCl_3 .

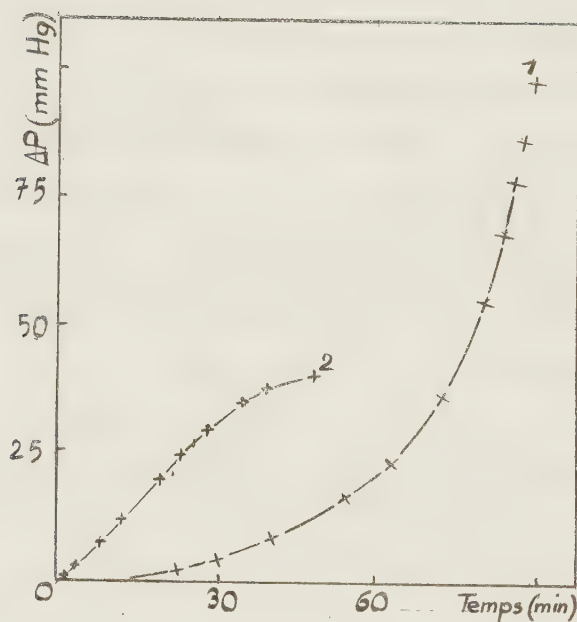


Fig. 26 - INFLUENCE DES PRODUITS LEGERS

$$s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 510^\circ\text{C}$$

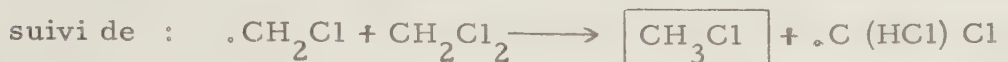
courbe 1 - P_o CH_2Cl_2 : 155 mm Hg

courbe 2 - P_o $\left\{ \begin{array}{ll} \text{CH}_2\text{Cl}_2 & : 51 \text{ mm Hg} \\ \text{HCl} & : 194 \text{ " } \\ \text{CH}_3\text{Cl} & : 2,5 \text{ " } \\ \text{CHCl}_3 & : 0,7 \text{ " } \\ \text{C}_2\text{HCl}_3 & : 0,55 \text{ " } \end{array} \right.$

On peut se demander quel est le mécanisme détaillé de la réaction, c'est-à-dire par quels processus élémentaires on passe de l'état initial CH_2Cl_2 à l'état final $\text{C} + 2 \text{HCl}$.

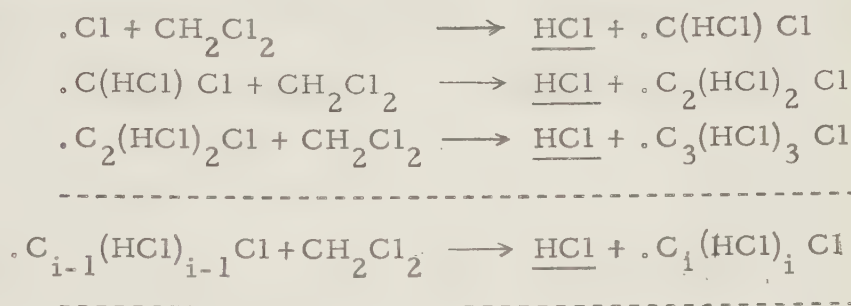
L'allure auto-accélérée de la pyrolyse de CH_2Cl_2 et l'existence d'accélérateurs et d'inhibiteurs de cette réaction, indiquent la participation d'un mécanisme en chaînes à ramifications dégénérées.

Il est vraisemblable que les chaînes sont initiées par le processus déjà suggéré par H., N. et W. :

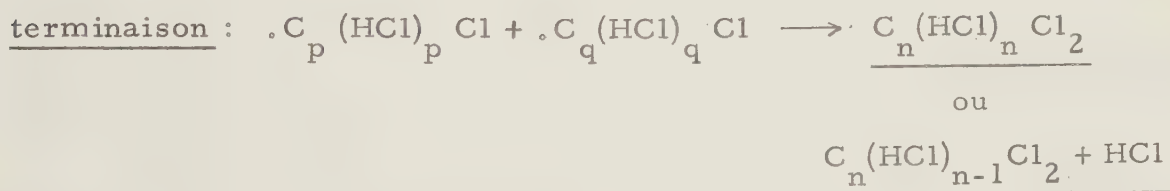


Mais nous pensons qu'ensuite, les particules $\cdot\text{Cl}$ et $\cdot\text{C}(\text{HCl})\text{Cl}$ entraînent la propagation d'une réaction en chaînes de polycondensation de CH_2Cl_2 selon les processus :

Propagation
d'une polycon-
densation

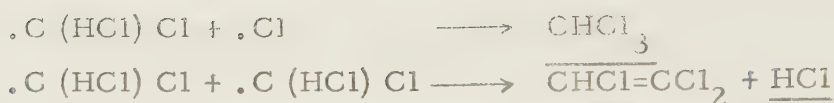


La propagation de ces chaînes s'arrêterait par des processus du type ($n = p + q$) :



Notons que pour $p = 1$ et $q = 0$ ou 1 , on aurait les deux exemples particuliers suivants de processus de terminaison :





Mais il n'est pas exclu que des radicaux libres porteurs de chaînes du type $\cdot C_n (HCl)_n Cl$ puissent également se décomposer selon le processus de transfert :



Un tel processus interromprait la croissance de la chaîne matérielle du polycondensat mais n'interromprait pas la chaîne cinétique puisqu'il donnerait naissance à un atome libre $\cdot Cl$ capable de démarrer la croissance d'un nouveau polycondensat de CH_2Cl_2 .

Il est vraisemblable qu'à mesure qu'elles apparaissent, les molécules $C_n (HCl)_n Cl_2$ et $C_n (HCl)_{n-1} Cl_2$ perdent progressivement du HCl par suite de l'attaque de radicaux libres $R\cdot$ présents dans le système :



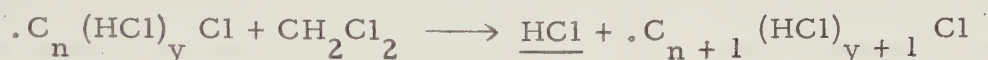
Selon que $R\cdot$ représente $\cdot Cl$ ou $\cdot CH_2Cl$ ou $\cdot CHCl_2$ ou $\cdot C_n (HCl)_n Cl$, la molécule RH formée représente :

HCl ou CH_3Cl ou CH_2Cl_2 ou $C_n (HCl)_{n+1}$ respectivement.

Il est de même vraisemblable qu'à mesure qu'elles apparaissent, les molécules $C_n (HCl)_{n+1}$ et $C_n (HCl)_n$ perdent progressivement du HCl selon les processus :

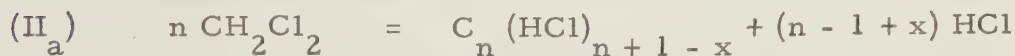


Notons qu'il n'est pas exclu que, comme des radicaux libres $\cdot C_n (HCl)_n Cl$, des radicaux libres $\cdot C_n (HCl)_y Cl$ puissent, au lieu de se décomposer en libérant un atome libre $\cdot Cl$, provoquer la polycondensation de CH_2Cl_2 :



Notons aussi qu'il n'est pas exclu que, comme $\cdot Cl$ ou $\cdot CH_2Cl$ ou $\cdot CHCl_2$ ou $\cdot C_n (HCl)_n Cl$, des radicaux libres $\cdot C_n (HCl)_{n-x-1} Cl_3$ ou $\cdot C_n (HCl)_{n-x} Cl$ puissent également jouer le rôle de radicaux $R.$ dans les réactions précédentes, donnant ainsi naissance à des molécules RH du type $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ ou du type $C_n (HCl)_{n+1-x}$,

L'ensemble des processus précités conduit à des équations stoechiométriques des types suivants :



qui, comme nous l'avons vu précédemment, permettent précisément de représenter la réaction pendant ses stades primaires et moyens.

Par ailleurs il est vraisemblable qu'au fur et à mesure de leur apparition, les molécules $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ et $C_n (HCl)_{n+1-x}$ tendent à se décomposer en libérant des atomes libres $\cdot Cl$, donnant ainsi naissance à des processus de ramification dégénérée des chaînes :



Dans la mesure où ces molécules perdent plus facilement un atome .Cl que la molécule CH_2Cl_2 , elles tendent à accélérer la réaction, d'où l'allure auto-accélérée de celle-ci.

Du fait que ces processus de ramification dégénérée augmentent la vitesse de production des radicaux libres (en particulier des atomes .Cl), la polycondensation de CH_2Cl_2 doit donner naissance à des molécules $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ de plus en plus petites (la longueur moyenne des chaînes diminue) à mesure que la réaction avance et devient plus rapide. Nous avons effectivement constaté la formation de produits lourds dès le début de la réaction, tandis que $CHCl_3$ ($n = 1$, $x = 0$) et C_2HCl_3 ($n = 2$, $x = 1$) n'apparaissent en concentrations appréciables qu'à des avancements notables.

D'autre part, à mesure que les concentrations des molécules $C_n (HCl)_{n-x} Cl_2$ et $C_n (HCl)_{n+1-x}$ augmentent, leurs vitesses de disparition, par décomposition en radicaux libres (processus de ramification dégénérée) ou par attaque par des radicaux libres, augmentent. Il en résulte que la concentration de chacune de ces molécules doit passer par un maximum en cours de réaction. C'est effectivement ce que nous avons observé pour $CHCl_3$ et pour C_2HCl_3 .

Notons aussi que si, comme nous l'avons supposé, CH_3Cl apparaît aux dépens de radicaux $.CH_2Cl$ et si ceux-ci naissent uniquement dans le processus d'initiation :



il est normal que la formation de CH_3Cl n'ait pas une allure auto-accélérée.

Par ailleurs, à mesure que la concentration de CH_3Cl augmente, cette substance doit être de plus en plus attaquée par les atomes ou radicaux libres présents dans le système :



Mais, tant qu'il y a une concentration notable de CH_2Cl_2 , les radicaux $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ formés doivent régénérer CH_3Cl :



On s'attend donc à ce que la concentration de CH_3Cl ne passe par un maximum qu'à un avancement important de la réaction, ce que nous avons effectivement observé.

Quant aux effets de parois observés par H., N. et W. et par nous, ils indiquent que certaines processus de la réaction sont hétérogènes.

Nous avons vu en particulier que la vitesse maximum de pyrolyse de CH_2Cl_2 décroît lorsqu'on augmente l'étendue des parois (qui sont alors tapissées d'un dépôt carboné) ; il semble donc que les chaînes se terminent, en partie au moins, sur les parois recouvertes d'un dépôt carboné.

Par ailleurs, le fait que l'accroissement de l'étendue des parois en silice nue du réacteur accélère la décomposition de CH_2Cl_2 et la formation de CH_3Cl , indique que, dans des réacteurs de fort rapport s/v , les chaînes sont initiées, en partie au moins, sur les parois en silice nue :



Les expériences relatées dans la 2ème partie et relatives à l'influence du chlorure de méthyle ou du propylène semblent montrer que l'effet inhibiteur de ces substances est dû, en partie au moins, à une adsorption de molécules CH_3Cl ou C_3H_6 sur les parois en silice, bloquant ainsi des sites d'initiation hétérogène des chaînes de la réaction. Mais il est possible que l'influence inhibitrice de ces corps soit également due au fait qu'ils réagissent facilement avec des radicaux libres du système, en donnant naissance à des radicaux moins réactifs (mécanisme classique d'inhibition de réactions en chaînes).

Remarques

1 - Nous avons supposé que tous les processus de ramification dégénérée des chaînes donnent naissance à deux radicaux libres monovalents. Il n'est toutefois pas exclu que, comme l'a suggéré SHILOV (7) dans le cas particulier du chloroforme, certains de ces processus produisent une molécule HCl et un biradical :



2 - Il n'est pas exclu qu'à côté des substances intermédiaires de formules générales $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1-x}$, il se forme également des corps intermédiaires de formule générale $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{H}_2$ (autres que CH_2Cl).

En effet, si, comme nous l'avons supposé, des molécules $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1-x}$ se décomposent selon des processus de ramification dégénérée du type :



il est probable que les radicaux $\cdot\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{H}$ réagissent ensuite selon :



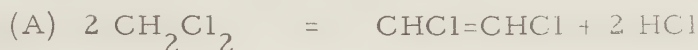
Mais, en dehors de CH_3Cl , ces corps $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{H}_2$ n'apparaissent très vraisemblablement qu'en quantités plus faibles que les substances $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1-x}$ et, par suite, qu'en quantités très faibles par rapport aux corps $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$. C'est effectivement ce que montre l'analyse des corps en C_2 : on ne décèle ni dichloréthane $\text{C}_2 (\text{HCl})_2 \text{H}_2$, ni monochloréthylène (chlorure de vinyle) $\text{C}_2 (\text{HCl}) \text{H}_2$, tandis qu'on trouve des traces de $\text{C}_2 (\text{HCl})_2$ sous forme de 1-1 dichloréthylène $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ et qu'on dose des quantités appréciables de trichloréthylène $\text{C}_2 (\text{HCl}) \text{Cl}_2$.

Notons d'ailleurs que si, en plus de CH_3Cl , d'autres substances intermédiaires $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{H}_2$ apparaissaient en quantités notables, du même ordre de grandeur que celles des corps intermédiaires $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$, ceci aggraverait encore le déficit en chlore observé lorsqu'on fait le bilan en Cl et en H des produits "secondaires" légers (CH_3Cl , CHCl_3 et C_2HCl_3).

CONCLUSIONS

Pour représenter la pyrolyse du dichlorométhane CH_2Cl_2 , HOARE, NORRISH et WHITTINGHAM ⁽⁴⁾ ont proposé en 1959 un mécanisme en chaînes, qui suppose, en particulier, que le 1 - 2 dichloréthylène $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ est le produit moléculaire intermédiaire de la réaction, qu'il se forme et se décompose lors de processus de propagation de chaînes (primaires et secondaires respectivement) et qu'il est responsable de la ramification dégénérée des chaînes.

Le schéma cinétique de H. , N. et W. revient à supposer que la pyrolyse du dichlorométhane peut être représentée, du point de vue analytique, par les deux équations stoechiométriques principales et successives :



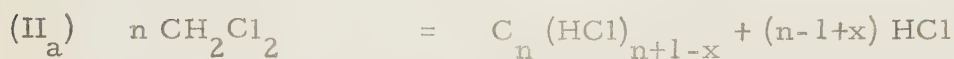
et par les équations stoechiométriques "secondaires" :



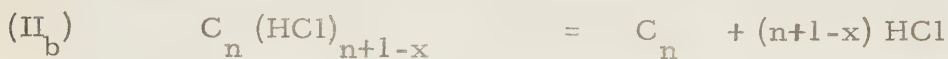
Nous avons vu que, bien qu'il soit compatible avec certaines observations, le mécanisme de ces auteurs ne rend pas compte de multiples faits expérimentaux, en particulier de plusieurs observations nouvelles que nous avons faites à propos de la pyrolyse du dichlorométhane vers 500°C . De plus, certains processus de ce schéma paraissent peu probables.

Au contraire, la représentation suivante de la réaction thermique du dichlorométhane vers 500°C est compatible avec l'ensemble des faits observés.

1 - Les produits moléculaires primaires de la réaction sont, en outre du chlorure de méthyle CH_3Cl , des produits de polycondensation de formules générales $\text{C}_n (\text{HCl})_n \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1}$, qui, en perdant progressivement des molécules HCl , donnent des substances intermédiaires, plus ou moins lourdes, de formules générales $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1-x}$. Autrement dit, la réaction thermique du dichlorométhane vers 500°C nous paraît beaucoup mieux représentée pendant ses stades primaires et moyens par des équations stoechiométriques des deux types suivants :



2 - A mesure que la réaction avance, les corps $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1-x}$ perdent de plus en plus de molécules HCl et, finalement, ces substances intermédiaires et le chlorure de méthyle tendent à être transformés intégralement en carbone et gaz chlorhydrique, selon les équations stoechiométriques :



Il paraît donc plus correct de représenter le bilan analytique global de la réaction par des équations stoechiométriques globales du type suivant :



3 - Les produits intermédiaires $\text{C}_n (\text{HCl})_{n-x} \text{Cl}_2$ et $\text{C}_n (\text{HCl})_{n+1-x}$ se forment et se décomposent par des réactions en chaînes, qui sont initiées par la décomposition thermique de molécules CH_2Cl_2 en atomes ou radicaux libres, suivie, chaque fois, d'un processus conduisant à la formation d'une molécule CH_3Cl .

Certaines au moins des substances intermédiaires sont des auto-accélérateurs de la pyrolyse du dichlorométhane. C'est en particulier le cas du chloroforme CHCl_3 et du trichloréthylène C_2HCl_3 . Mais d'autres produits intermédiaires plus lourds répondant aux formules générales précitées contribuent également à donner à la réaction son allure auto-accélérée.

L'influence accélératrice de substances intermédiaires doit tenir au fait qu'au fur et à mesure qu'ils apparaissent, ces corps tendent également à se décomposer thermiquement en atomes ou radicaux libres, donnant ainsi naissance à des processus de ramification dégénérée des chaînes.

- 4 - Certains processus de la réaction sont hétérogènes : en particulier, il semble qu'en partie au moins, les chaînes se terminent sur des parois recouvertes d'un dépôt carboné et sont initiées à des surfaces en silice nue.
 - 5 - Enfin, il est probable que l'influence inhibitrice du chlorure de méthyle ou du propylène est due, partiellement au moins, à une adsorption de molécules CH_3Cl ou C_3H_6 sur des parois en silice, bloquant ainsi des sites d'initiation hétérogène des chaînes ; mais il est possible que l'effet inhibiteur de ces corps soit également dû au fait qu'ils réagissent facilement avec des radicaux libres du système, en donnant naissance à des radicaux moins réactifs (mécanisme classique d'inhibition de réactions en chaînes).
-

ANNEXE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - SUBSTANCES UTILISEES

Dichlorométhane

Le produit MERCK utilisé est préalablement distillé entre deux pièges refroidis respectivement à -63°C et -195°C , la température de -63°C étant obtenue à l'aide d'un mélange solide-liquide de chloroforme. Un pompage constant à la pompe à diffusion élimine les impuretés volatiles, alors que les impuretés "lourdes" restent dans le premier piège. L'analyse chromatographique montre que le produit ainsi purifié contient moins de 0,05 % d'impuretés.

Gaz chlorhydrique

Nous avons utilisé une méthode de préparation* qui consiste à faire agir un mélange d'acide orthophosphorique et d'anhydride phosphorique en proportions identiques sur du chlorure de sodium fondu, la dissolution préalable de P_2O_5 dans PO_4H_3 ayant pour but d'éviter un départ d'eau au cours de la réaction.

Le mélange PO_4H_3 , P_2O_5 dissout et NaCl doit être chauffé légèrement pour que HCl se dégage. Nous avons construit un appareil qui comprend un ballon (dans lequel on introduit le mélange précité) suivi de deux pièges en U contenant du chlorure de calcium anhydre et refroidis à -80°C par un mélange de carboglace et d'acétone. Les traces d'eau qui pourraient éventuellement se dégager pendant la réaction sont ainsi arrêtées. HCl formé est condensé dans un piège refroidi à -195°C .

Avant la manipulation, l'appareil est purgé d'air pendant une heure par un courant d'azote ; on fait ensuite un vide préliminaire de

* Nous remercions bien sincèrement Monsieur le Professeur BIZETTE à qui nous devons ce mode de préparation.

quelques mm Hg. Il importe de chauffer modérément le ballon à réaction pour que le débit de HCl qui se dégage soit faible et qu'il n'y ait pas entraînement de vapeur d'eau.

Avant usage, HCl recueilli est distillé entre deux pièges refroidis à -80°C et -195°C ; il est ensuite conservé sous vide. En traitant un échantillon de HCl ainsi préparé par une solution de IK, nous avons vérifié qu'il ne contient pas de Cl_2 .

Chloroforme

Le produit de départ PROLABO contient 0,5 % d'alcool pour le stabiliser. Il est purifié par la méthode de MORGAN et LOWRY (cf. 8) : lavé à l'acide sulfurique concentré puis par une solution diluée de soude et enfin à l'eau distillée, il est séché sur du chlorure de calcium et distillé. On le conserve ensuite sous vide dans des ampoules scellées.

1,1 Dichloréthylène

$\text{CCl}_2 = \text{CH}_2$ a été préparé par la méthode décrite par C.E. SCHILDKNECHT (9). On fait agir de la potasse dissoute dans l'alcool éthylique sur du 1,1,1 trichloréthane à 60°C . Le produit recueilli est lavé, séché et distillé. Toutes les opérations doivent être faites sous atmosphère d'azote, parce que la substance préparée se polymérise spontanément en quelques heures en présence de traces d'oxygène.

$\text{CCl}_2 = \text{CH}_2$ ainsi préparé contient comme impureté principale $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ cis et trans (de l'ordre de 1 %) identifiés par chromatographie gazeuse.

Chlorure de vinyle

Nous avons préparé ce produit uniquement pour déterminer son temps de rétention sur notre colonne de chromatographie gazeuse et vérifier qu'il ne se forme pas au cours de la pyrolyse de CH_2Cl_2 vers 500°C . Nous n'avons donc pas besoin d'un produit pur et nous avons utilisé la méthode de préparation de REGNAULT (10). Elle consiste à faire agir de la potasse alcoolique sur du 1,2 dichloréthane. On recueille le chlorure de vinyle sur une cuve à mercure.

Autres substances

Pour le 1,2 dichloréthylène et le trichloréthylène, les produits EASTMAN KODAK sont utilisés directement.

Le méthane et le propylène proviennent de la PHILLIPS PETROLEUM COMPANY (qualité "research grade").

L'azote contient moins de 20 P.P.M. d'oxygène et moins de 10 mg d'eau par m³ (azote R de l'Air Liquide).

B - APPAREILLAGE

L'appareil utilisé pour réaliser notre étude est représenté schématiquement par la figure 27. C'est un montage classique pour étudier une réaction par la méthode statique manométrique. Il comprend 3 parties :

- le réacteur et son ensemble de mesure,
- une station de vide,
- un système de purification de CH_2Cl_2 et de stockage des substances de départ.

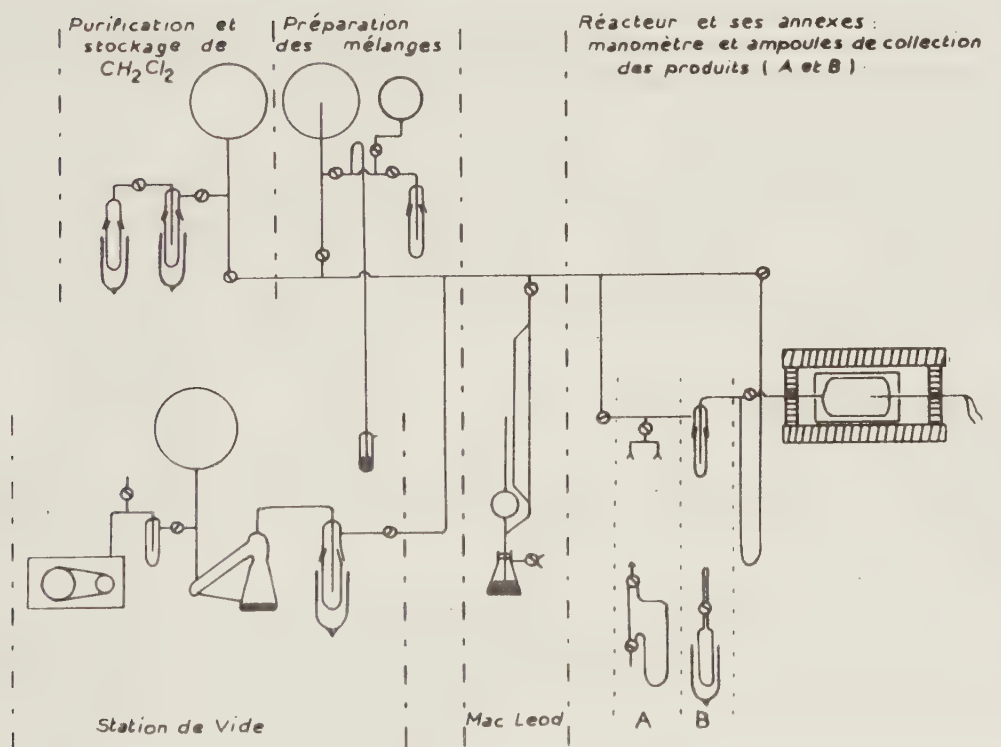


Fig. 27 - Schéma simplifié de l'appareil de pyrolyse

Réacteur et ensemble de mesure

Le réacteur est une ampoule en silice dont le volume est de l'ordre de 500 cc. Elle est munie en son fond d'un doigt de gant qui sert à l'introduction du thermocouple de mesure de la température (thermocouple chromel-alumel associé à un pyromètre potentiométrique MECI).

Le remplissage destiné à augmenter le rapport surface/volume du réacteur est constitué par des tubes de silice de 9 mm de diamètre extérieur et de 3 à 4 cm de longueur ; chaque tube est bordé aux deux extrémités.

Le réacteur (silice) est relié aux autres parties de l'appareil (pyrex) :

- la station de vide, par l'intermédiaire d'un tube de gros diamètre afin d'augmenter l'efficacité du pompage ;
- le ballon de stockage des substances ;
- un manomètre à mercure, en U, par l'intermédiaire d'un capillaire de 1 mm de diamètre intérieur, afin de réduire l'espace mort de l'ampoule à environ 1 % de son volume (on appelle espace mort, le volume compris entre le niveau du mercure en contact avec le gaz réagissant et la partie du réacteur sortant du four) ;
- une ampoule de prise d'essai (A ou B), de forme et de volume variable suivant que l'échantillon prélevé est destiné à l'analyse chromatographique ou alcalimétrique.

Le réacteur est placé dans un cylindre en fonte à parois épaisses qui sert à uniformiser la température. L'ensemble est situé dans un four électrique maintenu à température constante ($\pm 0,5^\circ$) à l'aide d'un régulateur MECI fonctionnant en "tout ou peu". Le thermocouple de régulation (distinct du thermocouple de mesure) est placé le long du réfractaire du four.

Station de vide

Une pompe à palettes et une pompe à diffusion à vapeur de mercure montées en série permettent d'obtenir un vide de 10^{-5} mm Hg dans tout l'appareil.

Une jauge de MacLeod permet de vérifier la pression dans le réacteur avant chaque manipulation : elle est graduée de 10^{-3} à 10^{-5} mm Hg.

Système de purification de CH_2Cl_2 et de conservation des substances

Comme nous l'avons vu précédemment, le dichlorométhane de départ est préalablement distillé entre deux pièges refroidis à -63°C et -195°C . Entre les expériences, il est conservé sous vide, dans un piège refroidi à -195°C , afin d'éviter la dissolution plus ou moins rapide de la graisse apiezon N avec laquelle sont graissés tous les robinets et rodages de l'appareil.

Avant chaque manipulation, CH_2Cl_2 gazeux est stocké dans un ballon de 3 litres préalablement dégazé (sa tension de vapeur à 24°C est de 400 mm Hg).

A ce système permanent, nous avons ajouté un montage annexe permettant de préparer des mélanges de CH_2Cl_2 et des différents produits "secondaires" légers ou de CH_2Cl_2 et de propylène. Il comprend une ampoule pouvant contenir CHCl_3 ou C_2HCl_3 (qui sont liquides à la température ambiante), un ballon permettant de stocker éventuellement CH_3Cl , CH_4 ou C_3H_6 , un manomètre et un ballon de 3 litres pour la préparation des mélanges. Les additions de produits "secondaires" légers ou de C_3H_6 dans CH_2Cl_2 ayant toujours été de 0,5 à quelques %, le produit donné est d'abord introduit dans le ballon de mélange à la pression désirée (lue sur le manomètre), le dichlorométhane étant ensuite admis. Le mélange se fait par diffusion pendant quelques heures. Sa composition exacte est déterminée par chromatographie gazeuse au moment de l'emploi.

Mode opératoire

On introduit une pression connue de CH_2Cl_2 , (généralement de l'ordre de 155 mm Hg) dans le réacteur à l'instant 0, et on isole l'ensemble réacteur-manomètre à mercure sur lequel on lit la pression en fonction du temps.

A un avancement déterminé de la pyrolyse, les produits de la réaction sont recueillis dans des buts analytiques. On introduit alors environ 500 mm Hg d'oxygène dans le réacteur pendant 2 heures pour brûler le dépôt carboné, qui s'est déposé sur les parois pendant la réaction. Les produits de combustion sont éventuellement recueillis pour être analysés et le réacteur est soigneusement dégazé.

Remarque

Des essais ont été faits pour vérifier que la vapeur de mercure (tension de vapeur de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg vers 20°C) n'a pas d'influence sur la réaction. Pendant le pompage dans le réacteur, le piège situé à la sortie de la pompe à diffusion est alors refroidi à -195°C et le manomètre de mesure est isolé ; celui-ci n'est remis en communication avec le réacteur qu'après l'introduction du dichlorométhane.

C - METHODES ANALYTIQUES

1 - Dosage de HCl et étude des produits lourds

A - Dans une première série d'expériences, nous avons procédé comme suit. A un avancement déterminé de la pyrolyse, le réacteur est mis en communication avec une ampoule (préalablement évacuée) refroidie à -195°C , le réacteur étant maintenu à la température de l'expérience (vers 500°C). Le dichlorométhane non décomposé et les produits les plus volatils de la réaction se condensent alors dans l'ampoule et le manomètre revient pratiquement au zéro. Après un temps de condensation arbitraire de 5 minutes, l'ampoule est isolée de l'appareil ; on y introduit de l'eau par dépression pour dissoudre HCl qui est dosé par une solution de NaOH 0,1 N en présence d'hélianthine.

On brûle ensuite in situ (vers 500°C) le dépôt carboné demeuré sur les parois du réacteur et on analyse les produits de combustion de ce dépôt. Pour cela, on introduit dans le réacteur de l'ordre de 500 mm Hg d'oxygène pendant environ 2 heures. On constate que les produits de combustion contiennent en plus de CO et CO_2 , une quantité non négligeable de HCl ; O_2 en excès et CO sont éliminés par pompage alors que CO_2 et HCl sont condensés dans un piège refroidi à -195°C pour être ensuite dissous dans une petite quantité d'eau. HCl seul est alors dosé par NaOH en présence d'hélianthine.

B - Dans une seconde série d'expériences, nous avons procédé un peu différemment. A un certain avancement faible ou moyen de la pyrolyse, la réaction est interrompue par "trempe", en retirant le réacteur du four et en le laissant se refroidir à la température ambiante *. On évacue ensuite rapidement les produits les plus légers et, parmi eux, on peut doser HCl. L'un ou l'autre des deux modes opératoires indiqués ci-après est alors suivi.

* Dans ces expériences, un robinet et un rodage ont été intercalés entre le réacteur et le manomètre à mercure, afin que le réacteur puisse être facilement démonté.

a) ou bien on introduit de l'oxygène dans le réacteur et celui-ci est remis dans son four vers 500°C , afin de brûler les produits lourds (en particulier le dépôt carboné) de pyrolyse de CH_2Cl_2 .

Les produits de combustion comportent alors, non seulement CO et CO_2 et une quantité notable de HCl , mais encore une trace de chlore. En effet, si après combustion on introduit dans le réacteur refroidi un petit volume d'une solution de IK , celle-ci prend une coloration jaune qui disparaît par addition de 1 à 2 gouttes d'hyposulfite 0,1 N.

b) ou bien on introduit dans le réacteur (à la température ambiante) 1 cc environ de tétrachlorure de carbone ou de sulfure de carbone afin de dissoudre les produits lourds de pyrolyse de CH_2Cl_2 contenus dans le dépôt carboné.

On analyse alors la solution jaune obtenue par spectrophotométrie infra-rouge.

L'appareil utilisé pour cette étude est un modèle PERKIN-ELMER "Infracord". Il est équipé d'un prisme de NaCl qui permet de balayer la région du spectre comprise entre 3 et $15\ \mu$. Dans toutes les expériences une cellule de NaCl de 1 mm d'épaisseur a été utilisée.

Les spectres obtenus, présentent des bandes d'absorption aux longueurs d'onde suivantes :

- spectre du produit en solution dans CCl_4 (fig. 7_A) :

3,5 - 3,6 μ ; vers 7 μ ; 11 μ

- spectre du produit en solution dans CS_2 (fig. 7_B) :

8 μ ; 12,7 - 12,8 μ ; 13,4 - 13,5 μ

Il est vraisemblable que les bandes d'absorption observées vers 3,5 - 3,6 μ et aux environs de 7 μ sont dues à des liaisons C-H et que celles situées aux environs de 12,7 - 12,8 μ et de 13,4 - 13,5 μ sont dues à des liaisons C-Cl. Ces bandes se conservent pour des avancements de réaction correspondant à des augmentations de pression comprises entre 20 et 100 mm Hg lorsque la pression initiale de CH_2Cl_2 est de 155 mm Hg. Nous n'avons pas étudié systématiquement comment varie leur intensité en fonction de l'avancement, l'échantillon n'étant pas recueilli de manière suffisamment reproductible.

Nous avons vérifié d'autre part que les bandes observées n'appartiennent pas aux spectres de C_2Cl_6 , C_4Cl_6 ou C_6Cl_6 qui, en solution dans CCl_4 présentent des bandes d'absorption aux longueurs d'onde suivantes :

C_2Cl_6	14,6 - 14,7 μ
C_4Cl_6	vers 8,5 μ ; 10,6 μ ; 11,7 - 11,8 μ
C_6Cl_6	7,4 - 7,7 μ ; 14,3 μ

2 - Analyse des produits "secondaires" légers

Nous avons procédé à des analyses par chromatographie gazeuse pour séparer et doser un mélange gazeux de CH_2Cl_2 et de HCl contenant de 0,1 à 5 % de CH_3Cl , $CHCl_3$ et C_2HCl_3 .

L'instrument utilisé est un appareil de séparation par chromatographie gazeuse PERKIN-ELMER, modèle 154 C, équipé d'un détecteur à thermistances, fonctionnant en différentiel.

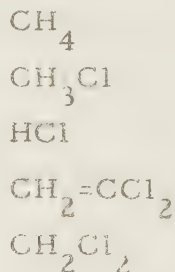
Identification des produits

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

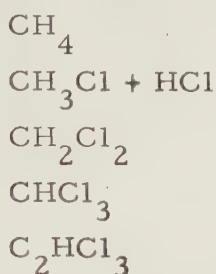
- gaz porteur : Hélium
- débit du gaz porteur : 60 cc/min.
- colonne en pyrex de 2 m de longueur et de 6 mm de diamètre intérieur, remplie de célite imprégnée de 32 % en poids de phtalate de diisodécyle (colonne A Perkin-Elmer)
- surpression à l'entrée de la colonne : 0,7 kg/cm²
- échantillon gazeux prélevé à la sortie du réacteur dans une ampoule de 10 cc sous 150 mm Hg environ et introduit dans le chromatographe par by-passe.

La colonne utilisée ne nous permettant pas de séparer à une même température tous les composés du mélange, pour chaque manipulation, nous avons prélevé 2 échantillons :

- le premier est analysé à 24°C, cette température permettant de séparer, dans l'ordre des temps de rétention croissants :



- l'autre échantillon est analysé à 60°C, ce qui permet de séparer :



Quels que soient la température de la colonne et le débit du gaz porteur, les temps de rétention de CCl_4 et $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ cis d'une part et de CH_2Cl_2 et $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ trans d'autre part, sont identiques. C'est donc avec une autre colonne que nous avons vérifié que $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ est absent du mélange. Nous avons choisi une colonne de 2 m remplie de célite imprégnée de 32 % en poids de tritolylphosphate et une température de 60°C. Une colonne remplie de célite imprégnée d'huile de paraffine permet également de faire cette séparation.

Enfin, nous avons utilisé, une colonne de célite imprégnée d'huile de silicone D C 200 (colonne C Perkin-Elmer), à 120°C, pour identifier une trace de C_2Cl_4 et pour vérifier que $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ne se forme pas au cours de la pyrolyse de CH_2Cl_2 dans nos conditions expérimentales.

Afin de contrôler l'identité des produits que nous avons séparés par chromatographie gazeuse, nous avons recueilli à la sortie du chromatographe chaque fraction séparée et nous l'avons analysée par spectrométrie de masse en comparant le spectre obtenu à celui des produits purs. Pour recueillir ces fractions, un robinet à double voie situé à la sortie de l'appareil permet de rejeter les gaz séparés dans l'atmosphère ou de les piéger à - 195°C dans une ampoule (tube en U entre 2 robinets), suivie d'un piège également refroidi à - 195°C pour éviter que la vapeur d'eau et le gaz carbonique atmosphériques viennent se condenser par diffusion dans l'ampoule. Dès qu'un pic apparaît, on piège le produit correspondant dans l'ampoule.

Analyse quantitative

Nous avons vérifié, en faisant un mélange témoin dans des proportions voisines de celles du mélange à analyser, que l'aire de chaque pic est proportionnelle à la concentration molaire de produit.

Afin d'obtenir une meilleure précision, pour chaque constituant, nous avons construit une courbe d'étalonnage représentant l'aire des pics en fonction de la quantité molaire de produit introduit. Dans le domaine étudié, les courbes d'étalonnage sont des droites de pentes peu différentes, les conductibilités thermiques des produits étant très voisines et petites devant celle de l'hélium utilisé comme gaz porteur. A l'aide de cet étalonnage, nous avons déterminé la quantité de chaque constituant de l'échantillon, connaissant l'aire du pic correspondant.

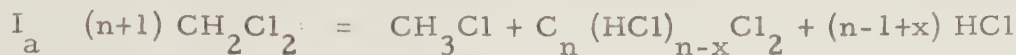
ANNEXE II

CALCULS THERMODYNAMIQUES

Nous avons vu (cf. 4ème partie) que la décomposition thermique du dichlorométhane vers 500°C peut être représentée analytiquement en fin de réaction par l'équation stoechiométrique :



alors que pendant les stades primaires et moyens, elle répond aux équations des deux types suivants :



Les équations du type I_a donnent en particulier, pour n et x petits :



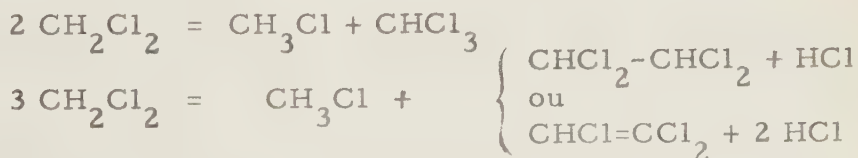
et celles du type II_a :



Nous avons vu d'autre part (cf. 3ème partie) que H., N. et W. supposent que la pyrolyse de CH_2Cl_2 peut être représentée par les équations stoechiométriques principales et successives :



et par les équations secondaires :



Nous nous sommes proposés, dans la mesure où les données thermodynamiques de ces substances sont connues, de vérifier que ces réactions sont thermodynamiquement possibles à 500°C.

Pour faire ces calculs, il faut connaître à la température des expériences, les chaleurs de formation et les entropies des composés qui interviennent dans la réaction. Les tables et publications fournissent généralement ces données pour l'état standard (à 25°C, sous une atmosphère) de chaque composé et certains auteurs ont calculé leurs variations avec la température.

Nous avons donc commencé par faire un inventaire bibliographique de ces valeurs.

- Les chaleurs de formation sont déduites des chaleurs de combustion. Nous avons utilisé dans nos calculs les valeurs trouvées par SMITH et al. (11) qui ont déterminé la chaleur de combustion d'un certain nombre de composés organiques chlorés.
- Les entropies et les chaleurs spécifiques sont déduites :
 - soit de mesures calorimétriques directes,
 - soit de mesures spectroscopiques.

Pour HCl et les composés chlorés en C₁, nous avons utilisé les valeurs données par les tables du N.B.S. (12). Pour les composés chlorés en C₂, nous nous sommes servis des résultats de KOBE et al. (13, 14 et 15) et de ALLEN et BERNSTEIN (16).

CHALEUR DE FORMATION ET ENTROPIE STANDARD DES COMPOSÉS

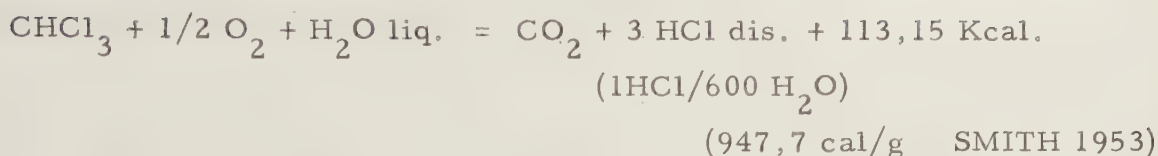
1 - Chaleur de formation standard

On trouve dans la publication de SMITH et al. (11), les chaleurs de combustion (en calorie/gramme) des composés rassemblés dans le tableau 1. Les expériences ont été réalisées dans une bombe calorimétrique en présence d'huile de paraffine, sous une pression initiale d'oxygène de 20 atm. et à température pratiquement constante (de 18,7 à 20,4°C).

Nous avons déduit facilement de ces valeurs les chaleurs de combustion molaire des composés * et nous avons calculé ensuite leur chaleur de formation molaire.

* On obtient des chaleurs de combustion à une température de l'ordre de 20°C. Dans la suite nous supposerons qu'elles sont peu différentes de celles à 25°C, la correction étant inutile devant les autres incertitudes.

On a par exemple pour le chloroforme :



Le chiffre donné par SMITH représente la chaleur de combustion Q_v à volume constant de CHCl₃ liquide.

$$Q_v = - \Delta U$$

Or c'est la chaleur de combustion Q_p à pression constante qui nous intéresse et qui, rappelons-le, est pratiquement indépendante de la pression

$$Q_p = - \Delta H$$

or $H = U + p V$

donc $\Delta H = \Delta U + \Delta p V \approx \Delta U + R T \Delta n$

et $Q_p \approx Q_v - R T \Delta n$

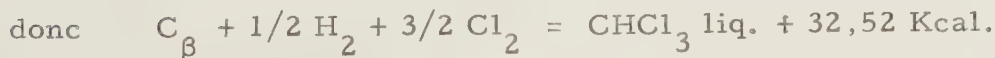
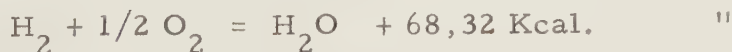
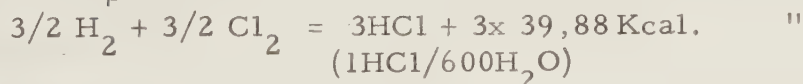
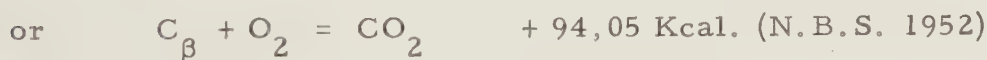
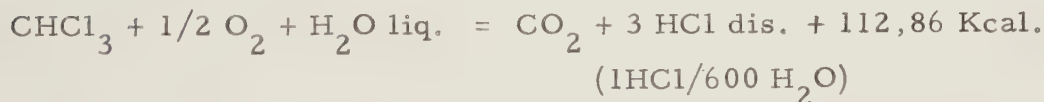
(Quand la combustion se fait sans augmentation du nombre de molécules gazeuses $Q_p = Q_v$).

Dans le cas de la combustion de CHCl₃, $\Delta n = 1/2$ mole donc :

$$Q_p \approx 113,15 - 1,9872 \times 293 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal.}$$

$$\approx 112,86 \text{ Kcal.}$$

On a donc :



Mais nous voulons calculer la chaleur de formation à 25°C de CHCl_3 gazeux :

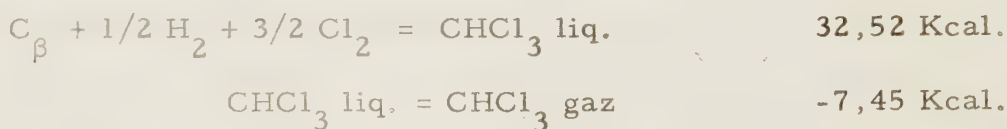


$$\begin{array}{l} \text{or à } 25^\circ\text{C} \quad \left. \begin{array}{l} C_p^\circ \text{ CHCl}_3 \text{ liq.} = 27,8 \text{ cal/degré.mole} \\ C_p^\circ \text{ CHCl}_3 \text{ gaz} = 15,73 \text{ cal/degré.mole} \end{array} \right\} \text{ (N.B.S. 1952)} \end{array}$$

En supposant que la différence des chaleurs spécifiques du liquide et du gaz reste constante entre 25°C et 61,2°C, on calcule la chaleur de vaporisation de CHCl_3 liquide à 25°C.

$$\begin{aligned} Q_{\text{vap}} &= Q_{\text{vap}}^{61,2^\circ\text{C}} - (27,8 - 15,73) 36,2 \cdot 10^{-3} \\ &= - 7,02 - 0,43 = - 7,45 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Par conséquent, à 25°C, on a :



En faisant le même calcul pour tous les composés qui nous intéressent, on a finalement les valeurs des chaleurs de formation molaire à 25°C qui sont rassemblées dans le tableau 1. Nous avons ajouté dans ce tableau la chaleur de formation molaire de CH_3Cl et de HCl .

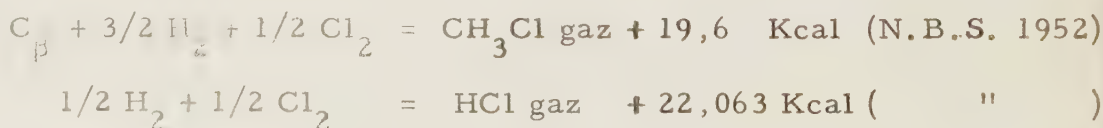


Tableau 1

	Chaleur de comb. (cal/g)	Pds moléculaire (g)	Chaleur de comb. kcal/mole	Chaleur de form. Q°f (kcal/mole)
HCl				22,06
CH ₃ Cl				19,6
CH ₂ Cl ₂	1701,4	84,94	144,52	22,44
CHCl ₃	947,7	119,39	113,15	25,08
C ₂ H ₂ Cl ₂ sym cis	2692,9	96,95	261,08	- 0,76
C ₂ HCl ₃	1750,6	131,40	230,03	1,51
C ₂ H ₂ Cl ₄ sym	1382,9	167,86	232,13	35,77

Remarque : Les chaleurs de formation de CH₂Cl₂ et CHCl₃ sont données également par les tables du N.B.S. (12) et par KOBE et CRAWFORD (14). En comparant leurs valeurs à celles que nous avons calculées à partir des chaleurs de combustion de SMITH, on constate que les données de KOBE et al. sont très divergentes. Pour cette raison, nous les avons abandonnées systématiquement pour tous les composés.

2 - Entropie standard.

Les entropies standard de HCl et des composés chlorés en C₁ sont données par les tables du N.B.S. (12). Leurs valeurs concordent avec les données des entropies de formation standard rassemblées par KOBE et CRAWFORD (14).

En ce qui concerne les composés en C_2 , pour $C_2H_2Cl_4$ sym et $C_2H_2Cl_2$ sym cis nous avons adopté les valeurs de KOBE et al. ($^{13}_{11}$ et $^{14}_{11}$), et pour C_2HCl_3 celle de ALLEN et BERNSTEIN ($^{16}_{11}$).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

	S° (cal/degré.mole)	ΔS° (cal/degré.mole)
Cl_2	1,3609 N.B.S. 1952	
HCl	44,617 N.B.S. 1952	
CH_3Cl	55,97	- 18,85
CH_2Cl_2	64,68	- 21,20
$CHCl_3$	70,86	- 26,06
$C_2H_2Cl_2$ sym cis	68,77	- 18,45
C_2HCl_3	77,63 Allen et Bernstein 1954	
$C_2H_2Cl_4$ sym	86,69 KOBE 1957	

CHALEUR DE FORMATION ET ENTROPIE DES COMPOSES A 500°C

1 - Chaleur de formation .

KOBE et CRAWFORD ($^{14}_{11}$) ont calculé les variations avec la température des chaleurs de formation de HCl , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_2$ sym cis. Indépendamment du système de valeurs standard adopté par les auteurs et en ne tenant compte que de leurs variations qui ont été déterminées à partir de mesures de chaleur spécifique,

nous avons calculé qu'entre 25°C et 500°C, les chaleurs de formation des composés ci-contre varient comme suit :

$$\begin{array}{l} 500^{\circ}\text{C} \\ Q_f \text{ HCl} \quad - Q_f^{\circ} \text{ HCl} \quad = 22,42 - 22,06 = 0,36 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 500^{\circ}\text{C} \\ Q_f \text{ CH}_3\text{Cl} \quad - Q_f^{\circ} \text{ CH}_3\text{Cl} \quad = 21,85 - 19,6 = 2,25 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 500^{\circ}\text{C} \\ Q_f \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \quad - Q_f^{\circ} \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \quad = 32,77 - 31,48 = 1,29 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 500^{\circ}\text{C} \\ Q_f \text{ CHCl}_3 \quad - Q_f^{\circ} \text{ CHCl}_3 \quad = 21,72 - 21,43 = 0,29 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 500^{\circ}\text{C} \\ Q_f \text{ C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \text{ cis} \quad - Q_f^{\circ} \text{ C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \text{ cis} = -5,84 + 6,80 = 0,96 \end{array}$$

Compte tenu de ces variations et étant données les valeurs des chaleurs de formation standard adoptées pour ces composés (tableau), on calcule facilement leur chaleur de formation à 500°C.

Pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 1,1, 2,2, on trouve dans une publication de KOBE et HARRISON (¹³) les variations d'enthalpie (H - H₀) de ce corps à des températures comprises entre 298°K et 1200°K. Les données enthalpiques du carbone, de l'hydrogène et du chlore étant données dans la littérature (¹⁷), on peut calculer la chaleur de formation de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ à toute température, en particulier à 500°C, par la formule :

$$Q = Q^{\circ} - (H - H^{\circ})_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4} + 2 (H - H^{\circ})_{\text{C}\beta} + (H - H^{\circ})_{\text{H}_2} + 2 (H - H^{\circ})_{\text{Cl}}$$

ce qui donne à 500°C :

$$\begin{array}{l} 500^{\circ}\text{C} \\ Q_f \text{ C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = 36,02 \text{ Kcal/mole.} \end{array}$$

Pour C_2HCl_3 , la publication de ALLEN et BERNSTEIN (¹⁶) donne à toute température, la valeur de la fonction $\frac{H - E^{\circ}}{T}$ qui permet de calculer $H_{773^{\circ}\text{K}} - H_{298^{\circ}\text{K}}$

$$H_{773^{\circ}\text{K}} - H_{298^{\circ}\text{K}} = 773 \times 19,77 - 298 \times 13,33 = 11,31 \text{ Kcal/mole}$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} Q_{f, 500^{\circ}\text{C}} \text{C}_2\text{HCl}_3 &= Q^{\circ} - (H-H^{\circ})_{\text{C}_2\text{HCl}_3} + 2 (H-H^{\circ})_{\text{C}\beta} + 1/2 (H-H^{\circ})_{\text{H}_2} + 3/2 (H-H^{\circ})_{\text{Cl}} \\ &= 1,45 \text{ Kcal/mole.} \end{aligned}$$

Nous avons rassemblé les valeurs des chaleurs de formation à 500°C des composés qui nous intéressent dans le tableau 3.

Tableau 3

	500°C Q_f (Kcal/mole)
HCl	22,42
CH ₃ Cl	21,85
CH ₂ Cl ₂	23,73
CHCl ₃	25,37
C ₂ H ₂ Cl ₂ sym cis	0,20
C ₂ HCl ₃	1,45
C ₂ H ₂ Cl ₄ sym	36,02

2 - Entropie .

Les tables du N.B.S. (série III) (17) donnent l'entropie de HCl pour des températures comprises entre 298°K et 1500°K ce qui permet de calculer qu'à 773°K (500°C) l'entropie de HCl est :

$$S_{\text{HCl}} = 51,33 \text{ cal/degré.mole}$$

L'entropie de C₂H₂Cl₄ 1,1, 2,2 à 500°C se déduit directement des données de KOBE et HARRISON (13) et celle de C₂HCl₃ des valeurs de ALLEN et BERNSTEIN (16).

$$S_{C_2H_2Cl_4} = 115,41 \text{ cal/degré.mole}$$

$$S_{C_2HCl_3} = 99,76 \quad "$$

Pour les autres composés, on trouve dans une publication de KOBE et CRAWFORD (¹⁴) les valeurs des chaleurs de formation Q et des énergies libres de formation A calculées de 100 en 100 degrés de 300 à 1200°K. Ces valeurs permettent de passer aux entropies de formation des composés en appliquant la formule

$$\Delta S = \frac{A - Q}{T}$$

Connaissant ainsi l'entropie de formation des corps à 500°C, on peut en déduire leur entropie à 500°C. En effet, on sait qu'à toute température, pour CH₃Cl par ex., on a :

$$\Delta S = S_{CH_3Cl} - S_C - 3/2 S_{H_2} - 1/2 S_{Cl_2}$$

Les entropies des éléments sont données dans les tables du N.B.S. (série III). On a donc facilement :

$$S_{CH_3Cl} = \Delta S + S_C + 3/2 S_{H_2} + 1/2 S_{Cl_2}$$

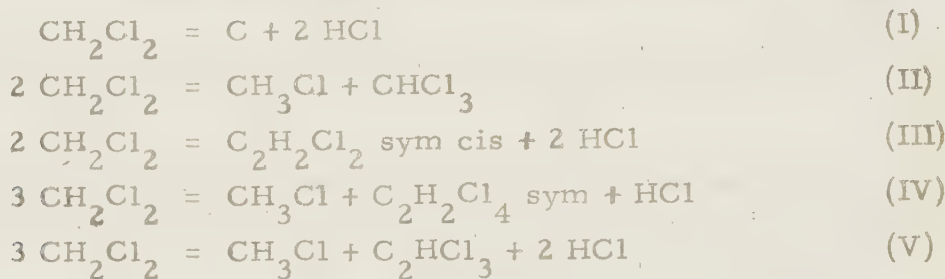
En faisant le même calcul pour CH₂Cl₂, CHCl₃, C₂H₂Cl₂ sym cis, on obtient les valeurs qui ont été portées dans le tableau 4.

Tableau 4

	500°C S (cal/degré.mole)
Cβ	4,59
HCl	51,33
CH ₃ Cl	68,44
CH ₂ Cl ₂	79,87
CHCl ₃	88,88
C ₂ H ₂ Cl ₂ sym cis	87,93
C ₂ HCl ₃	99,76
C ₂ H ₂ Cl ₄ sym	115,41

CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION DE CH_2Cl_2 ENVISAGEES

Connaissant à 25°C et à 500°C, les chaleurs de formation et les entropies des composés rassemblés dans les différents tableaux, nous sommes en mesure de calculer à ces deux températures les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



En effet si K représente la constante d'équilibre relative aux pressions (en atmosphère) d'une réaction ou a, à une température T (°K) donnée :

$$\log_{10} K = \frac{Q}{4,57 T} + \frac{\Delta S}{4,57}$$

où Q est la chaleur de la réaction envisagée comptée positivement quand la réaction est exothermique et ΔS la variation d'entropie de cette même réaction, Q étant exprimé en calories/mole et ΔS en calories/dégré.mole.

Les calculs sont résumés dans le tableau 5 et conduisent aux résultats suivants :

La réaction I est possible et totale à toute température.

A 500°C, les réactions III et V sont très déplacées vers la droite alors que les réactions II et IV sont sensiblement équilibrées.

REFERENCES

- (¹₁₁) KINNEY (R. E.) et GORIN (E.)
Brevet U. S. 2,458,996, jan 11 (1949)
C.A., 43, P 2408 (1949)
- (²₁₁) SEMELUK (G. P.) et BERNSTEIN (R. B.)
J. Am. Chem. Soc. 76, 3793 (1954)
- (³₁₁) VACHEROT (Mlle M.)
Thèse de 3e cycle, Nancy (1959)
- (⁴₁₁) HOARE (R. M.), NORRISH (R. G. W.) et WHITTINGHAM (G.)
Proc. Roy. Soc., A 250, 180 (1959)
- (⁵₁₁) VACHEROT (Mlle M.), MARI (R.) et NICLAUSE (M.)
C.R. Acad. Sc. 252, 1945 (1961)
- (⁶₁₁) BOGGS (J. E.) et MOSHER (H. P.)
J. Am. Chem. Soc. 78, 3901 (1956)
- (⁷₁₁) SHILOV (A. E.) et SABIROVA (R. D.)
Dokl. Akad. Nauks S. S. S. R. 114, 1058 (1957)
- (⁸₁₁) WEISSBERGER (A.) (Editeur)
Technique of organic chemistry, vol. VII : "Organic solvents"
Interscience Publ. New-York, 2e éd. (1955), 410
- (⁹₁₁) SCHILDKNECHT (C. E.)
Vinyl and related Polymers - John Wiley and Sons, Inc,
New-York, 447
- (¹⁰₁₁) REGNAULT
Ann. Chim. phys., 58, 308 (1835)
- (¹¹₁₁) SMITH (L.), BJELLERUP, KROOK et WESTERMARK
Acta. Chem. Scand. 7, 65 (1953)
- (¹²₁₁) NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
Tables of selected values of Chemical Thermodynamic
Properties - Circular 500
- (¹³₁₁) KOBE (K. A.) et HARRISON (R. H.)
Petroleum Refiner 36, n° 10 (1957)

- (¹⁴_") KOBE (K. A.) et CRAWFORD (H. R.)
Petroleum Refiner 37 n° 7 (1958)
- (¹⁵_") KOBE (K. A.) et HARRISON (R. H.)
Petroleum Refiner 30 n° 11 (1951)
- (¹⁶_") ALLEN (G.) et BERNSTEIN (H. J.)
Can. J. Chem., 32, 1044 (1954)
- (¹⁷_") AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - Projet 44 -
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS - Selected values of
Physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons
and related Compounds (series III)
-

	T = 298° K			T = 773° K		
	Q	ΔS	$\log_{10} K$	Q	ΔS	$\log_{10} K$
I - $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{C} + 2 \text{HCl}$	21 680	25,91	21,58	21 110	27,38	11,96
II - $2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CHCl}_3$	- 200	- 2,53	- 0,70	- 240	- 2,42	- 0,60
III - $2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \text{ sym cis} + 2 \text{HCl}$	- 1 520	28,65	5,15	- 2 420	30,85	6,06
IV - $3 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \text{ sym} + \text{HCl}$	10 110	- 6,76	5,94	9 100	- 4,43	1,61
V - $3 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{HCl}_3 + 2 \text{HCl}$	- 2 090	28,80	4,77	- 3 050	31,25	5,97

TABLEAU 5

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

METHODES DE DETECTION
EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

Vu et approuvé

Nancy, le 5 septembre 1962

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences

L'Assesseur Délégué

J. AUBRY

Vu et Permis d'imprimer

Nancy, le 12 septembre 1962

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

